DRIFTBEWEGLICHKEIT UND PHOTOLEITFÄHIGKEIT IN AMORPHEM SILIZIUM

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

MICHAEL MILLEVILLE
aus Helmstedt

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

DRIFTBEWEGLICHKEIT UND PHOTOLEITFÄHIGKEIT IN AMORPHEM SILIZIUM

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

MICHAEL MILLEVILLE
aus Helmstedt

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am 27.4.1979

Tag der mündlichen Prüfung am 30.4.1979

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Fuhs

Mitberichterstatter: Prof. Dr. O. Madelung

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 1

2. Präparation und Probencharakterisierung 3

3. Transitzeit und Driftbeweglichkeit 15
   3.1. Theoretische Grundlagen 15
   3.2. Meßanordnung 25
   3.3. Ergebnisse und Diskussion 28

4. Nicht-stationäre Photoleitung 35
   4.1. Meßprinzip 35
   4.2. Experimentelles Vorgehen 38
   4.3. Meßergebnisse 40
   4.4. Diskussion 48

5. Thermisch stimulierte Leitfähigkeit 55

6. Literaturverzeichnis 62

Zusammenfassung

Amorphes Silizium wird durch Zersetzen von Silan in einer Glimmentladung hergestellt. Mit Hilfe der Kernreaktion $^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$ und durch Infrarotabsorption wird der Wasserstoffgehalt der Siliziumfilme in Abhängigkeit von Präparationsbedingungen untersucht. Der für die Wasserstoffkonzentration wesentliche Parameter ist die Depositionstemperatur. Mit wachsender Temperatur nimmt der Wasserstoffgehalt der Proben ab, er fällt von annähernd 50 Atomprozent bei 300 K auf 4 Atomprozent bei 690 K.

Die Driftbeweglichkeit wird durch Messung der Transitzeit und durch Bestimmung der stationären Photoleitung und der Responsezeit untersucht. Die Transitmessungen ergeben dispersive Stromimpulse, die keine Definition einer Transitzeit erlauben. Die aus Photoleitfähigkeit und Responsezeit bestimmte Beweglichkeit ist thermisch aktiviert. Diese Messungen ergeben keinen Hinweise auf einen Wechsel des Transportmechanismus im untersuchten Temperaturbereich ($100\ K < T < 500\ K$). Sie stehen mit der Vorstellung in Einklang, daß sich die Elektronen nicht aktiviert bewegen und mit flachen Haftstellen 0,15 eV unterhalb der leitenden Zustände in Wechselwirkung stehen. Messungen von thermisch stimulierten Strömen (TSC) zeigen, daß tiefe Haftstellen 0,4 eV unterhalb der Transportzustände vorhanden sind. Längere Bestrahlung mit Licht führt zu einer Erniedrigung der Responsezeit. Dies wird auf erhöhte Rekombination über tiefe Zentren zurückgeführt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0020

1. Einleitung

Amorphes Silizium hat eine Ausnahmestellung unter den amorphen Halbleitern. Wegen der geringen Zustandsdichte in der verbotenen Zone ist es dotierbar und von hoher Photoleitfähigkeit. Durch diese Eigenschaften ist es für Anwendungen geeignet, und es wird deshalb in zunehmendem Maße untersucht. Dotierbarkeit und hohe Photoleitfähigkeit werden wesentlich durch die Herstellungsbedingungen beeinflußt. Beides wird fast ausschließlich an Proben beobachtet, die bei Substrattemperaturen zwischen 470 K und 690 K in einer Silan-Glimmentladung präpariert wurden. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch gesputtertes amorphes Silizium, wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt worden ist [1]. In beiden Herstellungsverfahren werden Wasserstoffatome in das amorphe Netzwerk mit eingebaut. Diese bewirken, bedingt durch die starke Silizium-Wasserstoffbindung, eine Abnahme der Zustandsdichte in der Mitte des Gaps und dadurch eine Verbesserung der Transporteigenschaften. Le Comber und Spear [2] führten an diesen Proben als erste Driftbeweglichkeitsbestimmungen nach der Flugzeitmethode durch. Sie entwickelten für die Deutung ihrer Experimente ein Modell, in welchem es zwei unterschiedliche Transportmechanismen gibt. Bei hohen Temperaturen bewegen sich die Ladungen in delokalisierten Zuständen. Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit wird der Wechselwirkung der freien Ladungen mit flachen Haftstellen zugeschrieben. Bei tiefen Temperaturen bewegen sich die Ladungen durch Hopping-Transport zwischen den Haftstellenniveaus. Der Übergang zwischen diesen beiden Mechanismen sollte im Temperaturbereich um 250 K stattfinden. Ein wesentliches Argument für dieses

Modell war die Beobachtung, daß Driftbeweglichkeit und Photoleitfähigkeit die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigten [3]. Inzwischen sind jedoch unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Photoleitung bekannt geworden [4,5] und die Deutung der Meßergebnisse scheint in dem angegebenen Modell nicht widerspruchsfrei möglich zu sein [6]. Dies und die Tatsache, daß unter annähernd gleichen Bedingungen verschiedene Arbeitsgruppen Proben mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt hatten, ließ es wichtig erscheinen, bei einer systematisierten Probenherstellung eine Charakterisierung der Siliziumschichten vorzunehmen und die Frage nach dem Transportmechanismus erneut aufzugreifen.
Moore konnte mit modifizierten Flugzeitmessungen, bei der das Driftfeld während des Transports der Ladungsträger linear mit der Zeit anwächst, Driftbeweglichkeiten von Elektronen und Löchern in amorphem Silizium bestimmen [7]. Diese Methode ermöglicht es auch dann Transitzeiten anzugeben, wenn der gewöhnliche Stromimpuls, den man bei konstantem Driftfeld beobachtet, nahezu strukturlos ist. Ein anderer Weg aus strukturlosen Transitimpulsen Beweglichkeiten zu bestimmen führt über die Messung von Photostrom und Responsezeit. Diese Meßmethode ist im Prinzip recht alt, sie wurde aber zur Untersuchung des Transports in amorphen Substanzen bisher nur im Falle von As_2Te_3 [8] und Germanium [9] verwendet. Sie soll hier benutzt werden, um zusammen mit Flugzeitmessungen und der Bestimmung von thermisch stimulierten Strömen (TSC) Hinweise für die Störstellenanalyse und für die Deutung des Transportmechanismus in amorphem Silizium zu liefern.

2. Präparation und Probencharakterisierung

Die Siliziumschichten wurden durch Zersetzen von Monosilan (SiH_4) erzeugt. Wie von Chittick [10] erstmals angegeben, kann die Zersetzung in einer Hochfrequenzglimmentladung im Wechselfeld einer Spule erfolgen. Der Sender wurde bei der Frequenz von 5 MHz betrieben, die Eingangsleistung betrug etwa 10 Watt. In ein von einer Spule umgebenes Glasrohr (Abb. 1) wurde von oben ein heizbarer Probenhalter hineingeführt, der mit Hilfe einer elektronischen Temperaturstabilisierung zwischen Zimmertemperatur und

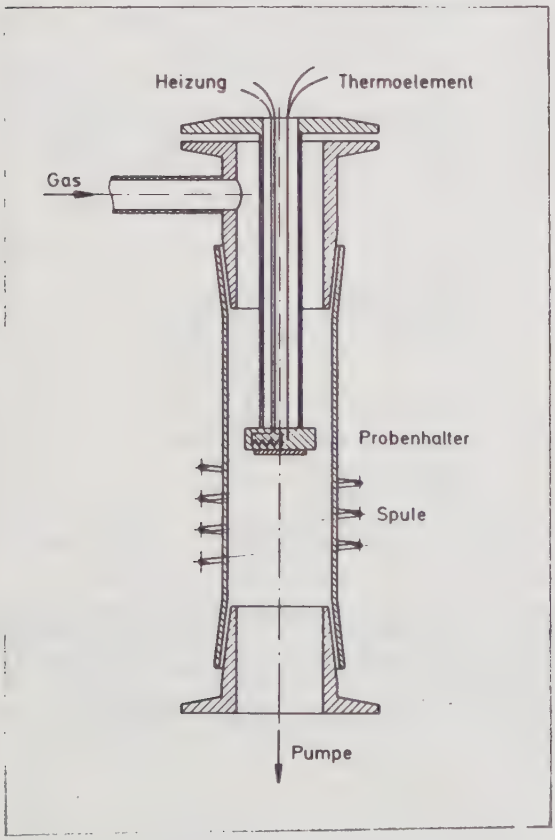

Abb. 1:
Rezipient (Glasrohr 8 cm x 40 cm) mit Probenhalter und Spule

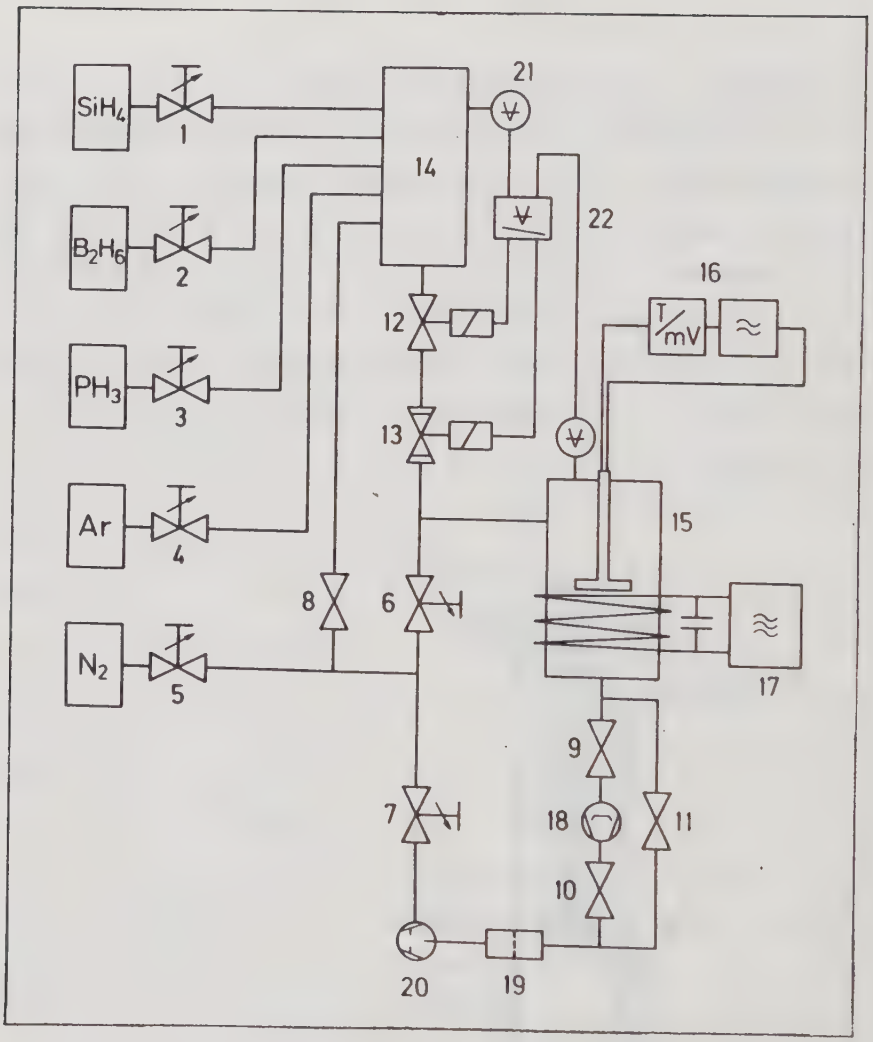

Abb. 2: Schematische Darstellung der Glimmentladungsapparatur. 1-7. Dosierventile, 8-11 Absperrhähne, 12. automatisches Dosierventil, 13. Sicherheitsventil, 14. Vorratsbehälter, 15. Rezipient, 16. Temperaturregelung, 17. Sender, 18. Diffusionspumpe, 19. Filter, 20. Rotationspumpe, 21. Pirani-Meßröhre , 22. Druckregelung (Gasentladung).

770 K gehalten werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem NiCr-Konstanten-Thermoelement im Substrathalter. Zur Bestimmung der tatsächlichen Temperaturen auf den Substratoberflächen wurden für unterschiedliche Substratsorten und Befestigungsarten Kalibierkurven gemessen.

Der Gasdruck im Rezipienten (Abb. 2) wurde mit Pirani-Vakuummetern bestimmt. Er lag in der Regel bei 0,2 mbar und wurde während der Deposition mit Hilfe eines elektronisch gesteuerten Dosierventiles konstant gehalten. Der Gasdurchfluß (4-8 sccm) war bestimmt durch das Saugvermögen der Rotationspumpe (D 6 Leybold). Durch manuell zu bedienende Dosierventile konnte die Saugleistung reduziert werden. Wegen der Giftigkeit und Explosivität des Silans wurden zur Herstellung der Schichten stets nur kleine Gasmengen in einen Vorratsbehälter (Volumen 2 l, Druck 40 - 500 mbar) eingelassen, der während der Deposition nachgefüllt werden konnte. Das Gas wurde mit einer Rotationspumpe über das automatische Dosierventil und ein zusätzliches Sicherheitsventil in den Rezipienten gepumpt. Das mit der Druckanzeige rückgekoppelte Sicherheitsventil trennte bei einem Druckanstieg im Rezipienten auf 4 mbar die Vorratsbehälter von dem Rezipienten. Durch den Einbau eines Abscheidebehälters für die bei der Deposition entstehenden Staubteilchen (Silizium-Wasserstoff-Polymerisate) und durch einen Stickstoff-Gasballast (200 mbar) an der Rotationspumpe konnte der Silan-Durchfluß für mehrere Stunden konstant gehalten werden.

Die Depositionsraten lagen je nach Senderleistung und Silandruck im Bereich 1-6 Å/s. Bei der Präparation dicker Schichten (> 5 µm)

scheint die Depositionsrate während der Herstellung der Probe etwas abzunehmen. Dies ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das auf dem Glasrohr des Rezipienten abgeschiedene Silizium das rf-Feld der Spule abschirmt. Die in der Glimmentladung verbrauchte elektrische Leistung wird dadurch verringert, sodaß die Depositionsrate abnimmt.

Zur Herstellung von Siliziumfilmen wurde das Rohr des Rezipienten mechanisch und chemisch (mit NaOH) gereinigt und die gesamte Anlage mit einer Öldiffusionspumpe auf Drucke $<10^{-3}$ mbar evakuiert und mehrfach mit Stickstoff gespült. Um ein Abplatzen der Siliziumfilme zu verhindern, mußten die Substrate sorgfältig gereinigt werden. Dies geschah in einer beheizten Ultraschallwanne mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser als Reinigungsmittel. Zusätzlich zu diesen Reinigungsmaßnahmen wurden die Substrate vor der Deposition für einige Minuten einer Stickstoff-Glimmentladung ausgesetzt. Es wurde beobachtet, daß die Si-Filme verspannt aufwachsen. Abb. 3 zeigt das

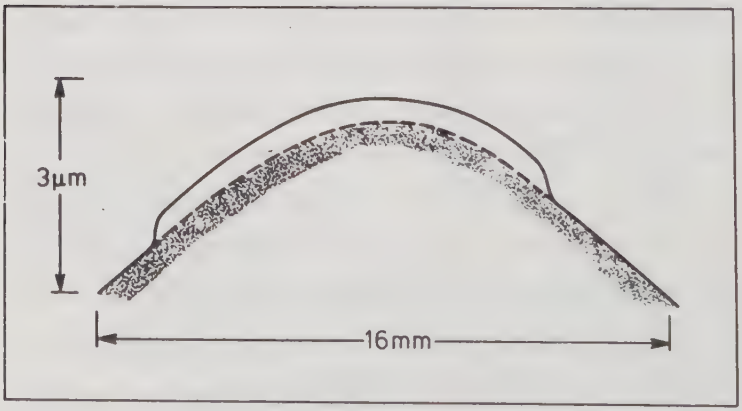

Abb. 3: Profil einer Siliziumschicht auf einem (zunächst) ebenen Quarzsubstrat. Die unterbrochene Linie entspricht der Krümmung der Substratrückseite. Das Profil wurde gemessen mit einem Schichtdickenmeßgerät (Typ Dektak, Sloan Technology Corp.)

Profil einer auf ein dünnes Quarzsubstrat (0,2 mm) abgeschiedenen Siliziumschicht. Das zunächst ebene Substrat war nach der Deposition gekrümmt. Ein Teil dieser Verspannung kann mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Probe und Substrat erklärt werden. Das Abplatzen der Schichten während der Deposition, das bei einigen Substraten beobachtet wurde, deutet jedoch darauf hin, daß die Filme bereits stark verspannt aufwachsen. Je nach Substratart (KBr-Kristalle, Siliziumkristalle, Quarz in kristalliner und glasartiger Modifikation, gewöhnliches Objektträgerglas, Saphir, amorpher Kohlenstoff, Aluminium und Stahl) wurde das Abplatzen schon bei kleinen Schichtdicken beobachtet. Auf Saphir konnten z.B. nur Schichten von 2-3 µm Dicke abgeschieden werden. In der Regel wurden Quarz-Objektträger verwendet, auf denen Schichten bis zu einer Dicke von etwa 120 µm abgeschieden werden konnten. Für die Herstellung freitragender Schichten (Dicke 50-100 µm) wurden Aluminiumsubstrate verwendet, die nach der Deposition mit Salzsäure von den Siliziumschichten abgelöst wurden.

In Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurde eine Reihe qualitativer Änderungen der Proben beobachtet. Die mechanische Festigkeit der Schichten nahm mit wachsender Depositionstemperatur zu. Im Gegensatz zu Zimmertemperaturproben, die relativ leicht von den Substraten abgewischt werden konnten, waren die Hochtemperaturproben hart und spröde. Ferner beobachtet man eine deutliche Änderung der Farbe der Proben. Bei gleicher Schichtdicke verändet sie sich von gelblich bei Zimmertemperatur bis dunkelrot - wie man es von aufgedampften amorphen Siliziumfilmen kennt - bei hohen Depositions-

temperaturen. Die gleiche Farbveränderung konnte bei der Temperung von Tieftemperaturproben beobachtet werden. Die Temperaturbehandlung der Zimmertemperatur-Proben hatte neben der Farbänderung von gelb nach rot jedoch auch zur Folge, daß die Schichten von den Substraten abplatzen.

Ursache für diese auftretenden Unterschiede kann ein von der Temperatur abhängiger Wasserstoffgehalt der Schichten sein. Eine Bestimmung des Wasserstoffgehaltes kann mit verschiedenen Methoden qualitativ und quantitativ erfolgen: Infrarot-Absorption, Wasserstoff-Effusion [11,12,13], Kernresonanz-Reaktion [14].

Die Wasserstoff-Konzentration der hier verwendeten Schichten wurde durch ein kernphysikalisches Experiment bestimmt [15]. Dazu wurden die Proben mit Stickstoffionen ^{15}N der Energie 6,5 MeV bestrahlt. Die Ausbeute an γ-Quanten der resonanten Kernenergie $^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$ ist dabei ein Maß für den Gehalt an Wasserstoff. Mit Hilfe von Kalibrierproben bekannten Wasserstoffgehaltes konnte die H-Konzentration der Si-Proben quantitativ bestimmt werden. Wie die Meßergebnisse in Abb. 4 zeigen, ist der Wasserstoffgehalt der Proben stark von der Herstellungstemperatur abhängig. Man beobachtet zwei Bereich unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit. Von fast 50 Atomprozent bei Zimmertemperatur nimmt der H-Gehalt steil ab bis auf 15 Atomprozent bei 470 K. In dem zweiten Bereich, zwischen 470 K und 690 K ist die Temperaturabhängigkeit des H-Gehaltes schwächer. Die Wasserstoffkonzentration sinkt hier von 15 auf 4 Atomprozent. Eine Siliziumprobe noch höherer Substrattemperatur,

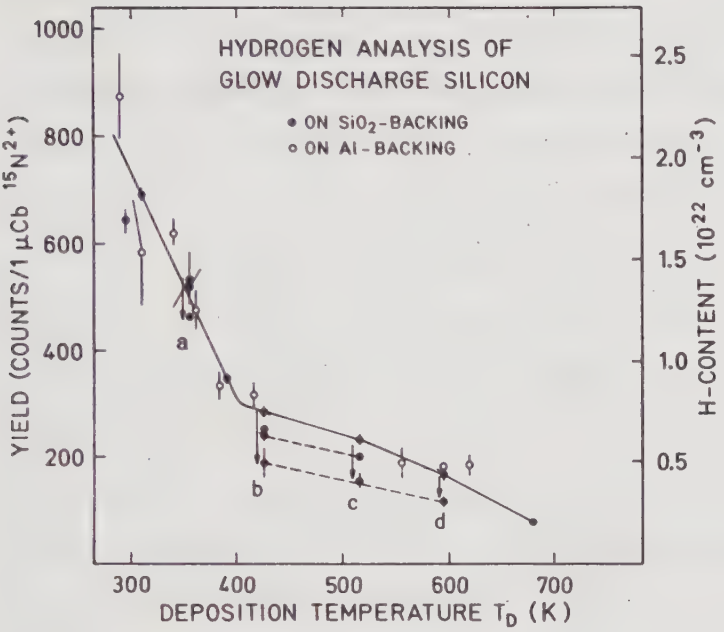

Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffkonzentration von amorphem Silizium (Glimmentladungs-Typ)
Die Pfeile deuten den Einfluß der Temperung an (Temperzeit ~15 min)
Das Tempern erfolte bei:
a) 430 K und 520 K
b) 520 K, 600 K und 690 K
c) 600 K und 690 K
d) 690 K

die allerdings durch thermisches Zersetzen von Silan (bei 970 K) hergestellt worden ist, lag mit ihrem Wasserstoffgehalt unter der in diesem Experiment erreichten Nachweisgrenze von 0,5 Atomprozent.

Der Einfluß der Temperung auf den Wasserstoffgehalt der Proben konnte aus experimentellen Gründen (Abplatzen der Schichten) systematisch nur oberhalb einer Substrattemperatur von 400 K untersucht werden. Hierzu wurden zum Beispiel bei 430 K vier Proben unter den gleichen Bedingungen hergestellt (Substrat: Quarz, Durchmesser = 15 mm, Schichtdicke 2 µm) und jede dieser Proben dann 15 Minuten lang bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Die Ergebnisse in Abb. 4 zeigen, daß hierdurch z.B. bei den höchsten Tempertemperaturen (690 K) eine kräftige Abnahme des Wasserstoffgehaltes erzielt wird, daß aber dennoch ein deutlicher Unterschied zu den Proben bleibt, die bei hoher Temperatur hergestellt worden sind. Dieser Unterschied könnte dadurch begründet sein, daß der Tempervorgang zu schnell abgebrochen wurde. Wahrscheinlicher erscheint jedoch, daß die Struktur der Proben dafür verantwortlich ist: Die Deposition bei hohen Temperaturen führt zu einem amorphen Netzwerk, das wenig Wasserstoff enthält. Bei tieferen Temperaturen entsteht ein stöchiometrisch und geometrisch anderes Netzwerk, das wahrscheinlich nicht durch Temperung in die Hochtemperaturmodifikation überführt werden kann.

Neben der Depositionstemperatur dienten als weitere Parameter die Dotierung und die Sendereingangsleistung. Beide hatten keinen Einfluß; weder die Dotierung mit Phosphor, die durch Beimischen von bis zu 1 % PH_3 zu dem Silan erreicht wurde, noch eine Veränderung der Senderleistung (5-20 Watt) veränderte den H-Gehalt der Proben.

Die Kernreaktionsmethode erlaubt es durch Variation der Projektilenergie den Wasserstoffgehalt in verschiedenen Abständen von der Probenoberfläche zu bestimmen. Das Tiefenprofil der Wasserstoffkonzentration einer bei 430 K hergestellten Schicht (Dicke: 2 µm, Substrat: Al, aufgerauht) ist in Abb. 5 dargestellt.

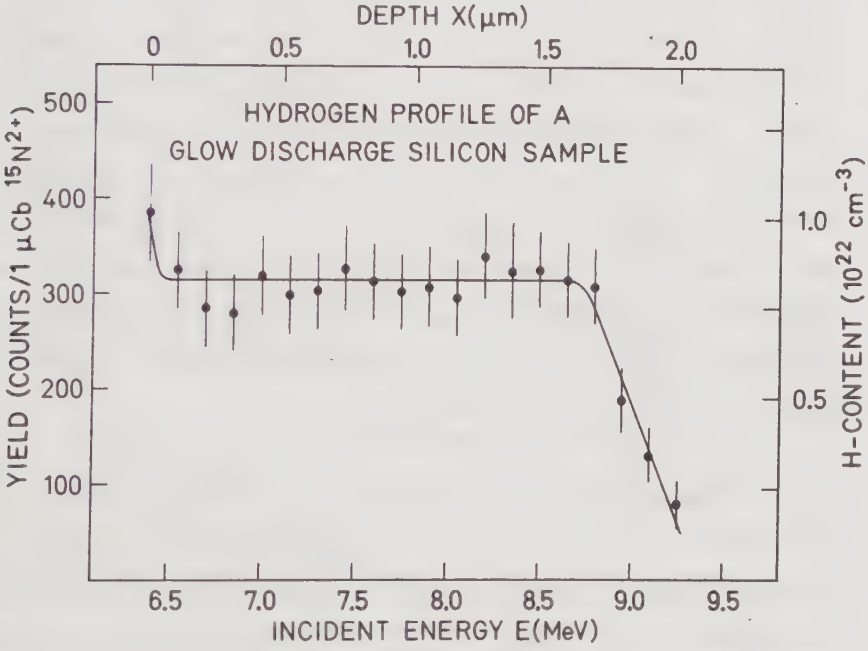

Abb. 5: Profil der Wasserstoffkonzentration einer amorphen Siliziumschicht
(Dicke: ~2 µm, Substrat: aufgerauhtes Aluminium, Depositionstemperatur: 430 K)

Der Wasserstoffgehalt ist entlang der Schichtdicke weitgehend konstant. Daraus kann geschlossen werden, daß während der Deposition keine größeren Temperaturgradienten in der Probe existieren.

Der leichte Anstieg an der Probenoberfläche ist durch Adsorption von Wassermolekülen bedingt. Der relativ breite Bereich von ~0,3 µm in dem der H-Gehalt langsam zum Substrat hin abnimmt, ist wahrscheinlich durch Oberflächenrauhigkeit des Substrates bedingt. Es ist jedoch auch möglich, daß sich während der Deposition die Kinetik des Aufwachsens ändert. Es könnte sein, daß zunächst, wenn sich Silizium auf das Aluminiumsubstrat niederschlägt, weniger Wasserstoff in das Netzwerk eingebaut wird als später, wenn das Substrat schon von einer Siliziumschicht überzogen ist. Ein weiterer Grund für ein verbreitertes Übergangsgebiet ist die Dicke der untersuchten Probe: die Breite des durch die Stickstoffkerne detektierten Bereiches vergrößtert sich mit zunehmender Eindringtiefe von 60 Å in der Nähe der Probenoberfläche auf ~700 Å in 2 µm Tiefe. Das führt zu einer Abflachung des H-Profils in Substratnähe.

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes durch Kernreaktion ist eine Methode, die ein integrales Ergebnis liefert, die aber keine Aussagen darüber erlaubt, wie der Wasserstoff in das amorphe Netzwerk eingebaut ist. In diesem Netzwerk kann ein Siliziumatom von bis zu drei Wasserstoffatomen umgeben sein. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie können die verschiedenen Konstellationen: SiH, SiH_3, SiH_3 festgestellt und unterschieden werden [11,12]. Ein Beispiel für eine solche Messung zeigt Abb. 6. Hier ist das IR-Absorptionsspektrum einer amorphen Siliziumschicht wiedergegeben, die bei 470 K auf ein Aluminiumsubstrat abgeschieden worden war. Das Silizium wurde mit Salzsäure von dem Al-Substrat abgelöst

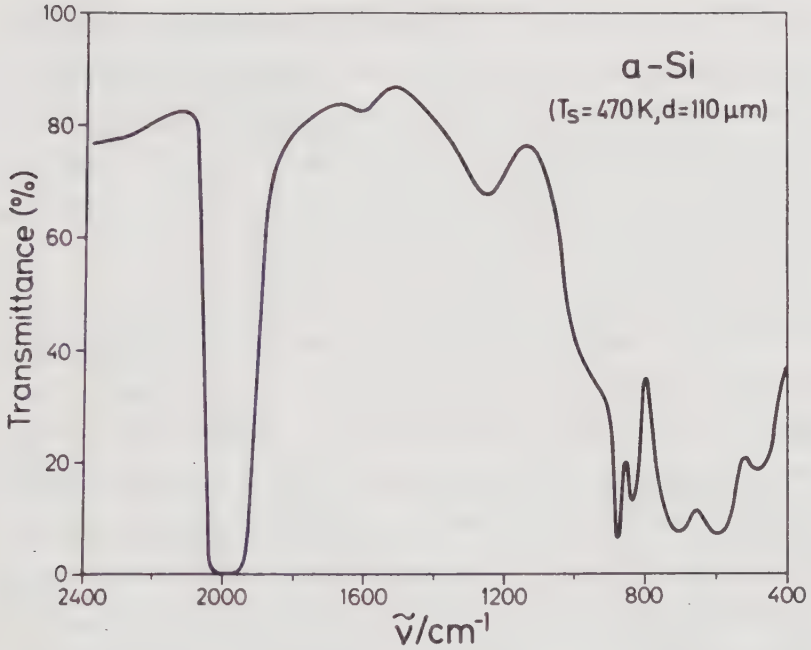

Abb. 6: Infrarot-Absorptionsspektrum einer amorphen Siliziumschicht
(Schichtdicke: 110 µm, Depositionstemperatur: 470 K)

und ergab eine freitragende Schicht (d ≈ 110 µm) von etwa 0,5 cm^2 Fläche. Die deutlichen Strukturen in solchen Spektren können verschiedenen Silizium-Wasserstoff-Konfigurationen zugeordnet werden [16]. Ist ein einziges Wasserstoffatom an ein Siliziumatom gebunden, erwartet man zwei Schwingungsmoden: eine stretching-mode, wobei das Si- und das H-Atom gegeneinander schwingen ($\tilde{\nu}$ ≈ 2000 cm^{-1}) und eine Biegeschwingung (bending-mode) nahe $\tilde{\nu}$ = 630 cm^{-1}. Sind mehrere H-Atome an ein Si-Atom gebunden, dann gibt es nach wie vor die stretching-modes bei $\tilde{\nu}$ ≈ 2000 cm^{-1}, zusätzlich

treten aber neue charakteristische Biegeschwingungen auf. Die SiH_2-Konfiguration hat eine bend-scissors-mode bei $\tilde{\nu}$ = 900 cm^{-1} und eine wag-mode bei $\tilde{\nu}$ = 850 cm^{-1}. Beim Vorhandensein der SiH_3-Konfiguration gibt es zusätzliche Moden in dem Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1}. Vor allem dieser Bereich ist daher für eine Analyse des H-Gehaltes wesentlich.

Eine sorgfältige Analyse [16] des Auftretens dieser konfigurationsspezifischen Schwingungsmoden ergab, daß bei tiefen Substrattemperaturen bevorzugt SiH_2, SiH_3 und $(SiH_2)_x$ eingebaut werden, während bei Depositionstemperaturen oberhalb von 470 K hauptsächlich SiH und SiH_2 vorliegen. Dies deutet darauf hin, daß der steile Abfall der H-Konzentration (Abb. 5) zwischen Zimmertemperatur und 470 K möglicherweise mit der Abnahme der SiH_3-Konzentration zusammenhängt, während die schwächere Abhängigkeit bei hohen Temperaturen mit der Abnahme der SiH und SiH_2-Konfigurationen zusammenhängt.

3. Transitzeit und Driftbeweglichkeit

3.1. Theoretische Grundlagen

Ladungsträger, die sich durch einen Festkörper bewegen, erfahren während ihres Transports eine Vielzahl verschiedener mikroskopischer Streuprozesse. Durch die Annahme eines reibenden effektiven Mediums können diese Streuprozesse pauschal berücksichtigt werden. Es wird den Ladungsträgern eine Driftbeweglichkeit μ_D zugeschrieben, die durch die Beziehung

$$v = \mu_D E \qquad (1)$$

definiert ist. Hierbei bedeutet E die elektrische Feldstärke, in der sich die Ladungsträger mit der konstanten Driftbeweglichkeit v bewegen. Für die Bestimmung der Driftbeweglichkeit gibt es eine Reihe unterschiedlicher Methoden. Eine dieser Methoden geht direkt von der Definitionsgleichung aus: Bei bekannter Feldstärke E wird die Laufzeit T von Ladungsträgern gemessen, die diese benötigen, um einen Weg bekannter Länge L zurückzulegen. Die Driftbeweglichkeit ist dann durch den Ausdruck

$$\mu_D = \frac{L^2}{T \cdot U} \qquad (2)$$

gegeben, wobei U die an der Strecke L angelegte Spannung ist. Bei diesem Experiment, das ausführlich von W.E. Spear [17] beschrieben wurde, befindet sich die Probe in Sandwich-Anordnung zwischen zwei Metallkontakten, an denen eine Spannung U anliegt. In der Nähe der Deckelektrode erzeugte Überschußladungsträger führen zu einem Strom, der solange anhält, bis die Ladungsträger die Gegenelektrode erreicht haben. Die Ladungsträgererzeugung

kann durch Absorption von Licht geschehen. In diesem Fall muß die Deckelektrode transparent sein. Bei der Durchführung eines Flugzeitexperiments müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein, die sowohl den experimentellen Aufbau als auch die Probeneigenschaften betreffen:

- Die Ladungsträgererzeugung darf nur in einer eng begrenzten Oberflächenschicht in der Nähe der Deckelektrode stattfinden. Im Fall der Photogeneration muß die Eindringtiefe des Lichtes also klein sein gegen die Probendicke.
- Die Überschußladung muß in dem äußeren elektrischen Feld als Probeladung angesehen werden können, d.h. das Eigenfeld der Überschußladung muß klein sein gegen die äußere Feldstärke E_a. Wurde also die Ladung $Q = Ne$ auf einer Fläche A erzeugt und ist ε die DK des Mediums, so muß gelten $\frac{4\pi\ Ne}{\varepsilon\ A} << E_a$.
- Die Dauer des Lichtblitzes, der zur Erzeugung der Probeladungen dient, muß kurz sein gegen die Transitzeit T.
- Die elektrischen Kontakte müssen so beschaffen sein, daß sie keine Ladungsträger injizieren.
- Die dielektrische Relaxationszeit $\tau_R = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{\sigma}$ muß groß sein gegen die Transitzeit; nur dann können die in einer dünnen Oberflächenschicht erzeugten Ladungsträger als ein Ladungsblatt angesehen werden, das sich mit konstanter Geschwindigkeit durch die Probe bewegt und nach der Transitzeit T an der Gegenelektrode angelangt ist.

Der Strom, der unter diesen Bedingungen nach der Erzeugung der Ladungsträger durch die Probe fließt, ist gegeben durch den Ausdruck

$$I(t) = \frac{1}{L}\int_0^L j(x,t)dx = \frac{1}{L}\int_0^L e\ n(x,t)\ \mu(x,t)\ E(x,t)\,dx \qquad (3)$$

In diesem Ausdruck ist wegen der Übersichtlichkeit der Diskussion nur eine Ladungsträgersorte berücksichtigt worden. Wird der Strom I(t) als Ladestrom für einen Kondensator der Kapazität C benutzt, so gilt: $dQ(t) = C\, dU(t) = I(t)\, dt$. Solange der Ladestrom fließt, wächst die Spannung am Kondensator. Wenn die Gesamtladung $Q = \int_0^T dQ(t)$ auf den Kondensator geflossen ist, bleibt die Spannung auf dem zeitlich konstanten Wert U(T).

Eine andere Art der Analyse benutzt direkt den zeitlichen Verlauf des Stroms. Mit Erzeugung der Ladungsträger steigt der Strom an, bleibt während des Transits konstant und fällt nach Ablauf der Transitzeit mit dem Ankommen der Träger an der Gegenelektrode wieder ab.

Beide Methoden der Flugzeitmessung sind vom Prinzip her gleich, sie unterscheiden sich lediglich durch die Wahl der RC-Zeit (Abb. 9). Für RC << T mißt man den Stromimpuls, für RC >> T die transportierte Ladung. Im Folgenden soll immer der Fall kleiner RC-Zeiten, also RC << T, betrachtet werden.

In Abb. 7 sind verschiedene Stromimpulse für diesen Fall schematisch dargestellt. Der ideale Stromimpuls in Abb. 7a kommt zustande durch die Erzeugung einer Ladungsträgersorte zur Zeit $t_1 = 0$, die sich dann mit konstanter Geschwindigkeit durch die Probe bewegt und die zum Zeitpunkt $t_1 + T$ in der Gegenelektrode absorbiert wird. Das vom idealen Verlauf abweichende Aussehen der realen Transitpulse (Abb. 7b) kann durch mikroskopische Vorgänge erklärt werden.

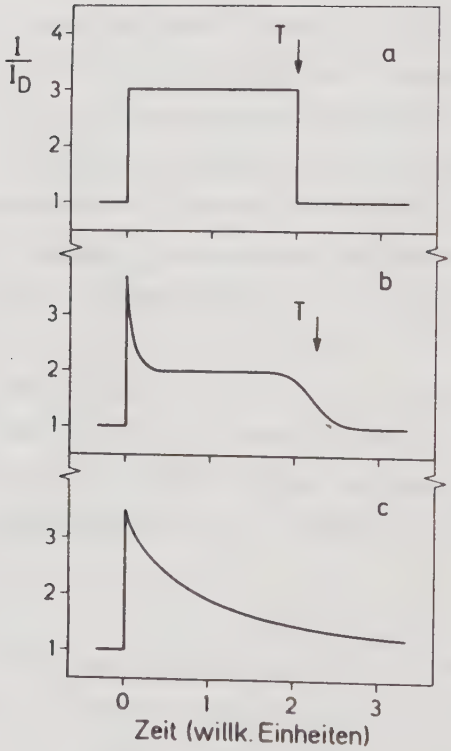

Abb. 7: Idealer (a), realer (b) und dispersiver Stromimpuls (c) i Flugzeitexperimenten

Zur Zeit t_1 werden durch das Licht in der Nähe der Deckelektrode Ladungsträgerpaare erzeugt. Beide Ladungsträgersorten tragen gemäß ihren Beweglichkeiten zur Leitfähigkeit bei und sorgen für einen zunächst hohen Wert des Photostromes. Durch Rekombination von Elektron-Loch-Paaren und durch Absorption einer Ladungsträgersorte in der Deckelektrode nimmt der Photostrom ab und erreicht einen Sättigungswert. In diesem Fall bewegt sich der Schwerpunkt einer Ladungsträgerverteilung bestehend aus einer Ladungsträgersorte mit konstanter Geschwindigkeit im äußeren elektrischen Feld durch die Probe

Wenn die schnellsten Ladungsträger an der Gegenelektrode ankommen, beginnt der Strom abzunehmen und erreicht mit dem Verschwinden der letzten Überschußladungsträger wieder den Wert des Dunkelstromes I_D. Die Form, die der Stromimpuls in dem Gebiet des Übergangs von Sättigung zu Dunkelstrom hat, hängt von der räumlichen Ausdehnung der an der Gegenelektrode ankommenden Ladungsverteilung ab. Diese wird durch Diffusionsverbreiterung und durch Wechselwirkung der Ladungsträger mit Haftstellen bestimmt.

Haftstelleneinflüsse sind für die Driftbeweglichkeit von entscheidender Bedeutung. Im Fall des Festkörpers ohne Haftstellen ist die Photoleitfähigkeit σ gegeben durch den Ausdruck

$$\sigma = e\, n_{ges}\, \mu_o \qquad (4)$$

Dabei ist n_{ges} die Ladungsträger-Konzentration, die in der Probe während der Zeit des Stromplateaus vorhanden ist, und μ_o ist die mikroskopische Beweglichkeit. Werden die Ladungsträger auf ihrem Weg durch die Probe mehrfach in Haftstellen eingefangen, so wird die Transitzeit der Ladungsträger verlängert um die Zeit t_t, die sie in Haftstellen lokalisiert sind. Die haftstellen-modifizierte Driftbeweglichkeit ist dann gegeben durch:

$$\mu_D = \mu_o \frac{T}{T + t_t} \qquad (5)$$

Liegen flache Haftstellen vor, deren Besetzung sich im Gleichgewicht mit dem Band befinden, so ergibt eine einfache Umrechnung:

$$\mu_D = \mu_o \frac{1}{1 + \frac{n_t}{n_f}} \qquad (6)$$

wobei n_t/n_f das Verhältnis der in Haftstellen eingefangenen Träger n_t zu den freien Trägern n_f ist. Dieser Ausdruck ergibt sich auch aus der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit:

$$\sigma = e\, n_f \cdot \mu_o = e(n_f + n_t) \cdot \mu_D$$

Rechnet man mit den Trägern im Band (n_f) allein, so erhält man die mikroskopische Beweglichkeit μ_o, rechnet man mit der gesamten Konzentration, so ergibt sich die Driftbeweglichkeit μ_D.

Die Wechselwirkung mit Haftstellen führt - vor allem wenn tiefere Haftstellen beteiligt sind - zu einer Verbreiterung der Ladungsträgerverteilung. Der Haftstelleneinfluß auf die Form des Stromimpulses kann soweit gehen, daß er jegliche Struktur verliert (Abb. 7c). Nach der Anregung der Ladungsträger zur Zeit t_1 beobachtet man nur noch ein allmähliches Abklingen des Stromes auf seinen Dunkelwert I_D, wobei das Abklingverhalten nicht durch ein Exponentialgesetzt beschrieben werden kann. Bei derartigen Stromimpulsen ist die Definition einer Transitzeit schwierig, oft sogar unmöglich.

Weitere Komplikationen können bei der Analyse der Stromimpulse auftreten, wenn die Driftbeweglichkeit bedingt durch Probeninhomogenitäten ortsabhängig ist $\mu = \mu(x)$, oder wenn es durch lokalisierte Raumladungen zu lokalen Schwankungen des elektrischen

Feldes E(x) kommt. Diese beiden Fälle sollen für die folgende Diskussion ausgeschlossen sein.

Dispersive Transitsignale wurden an vielen amorphen und organischen Halbleitern beobachtet [18]. Eine Theorie, die die Auswertung dieser strukturlosen Signale erlaubt, wurde von Scher und Montrol (SM) [19] entwickelt. Charakteristische Eigenarten des dispersiven Falles werden deutlich im Vergleich mit dem normalen oder Gauß'schen Transport. Im Gauß'schen Fall bewegt sich der Schwerpunkt einer Ladungsverteilung mit konstanter Geschwindigkeit durch die Probe, d.h. der Ort des Schwerpunktes der Ladungsverteilung ändert sich

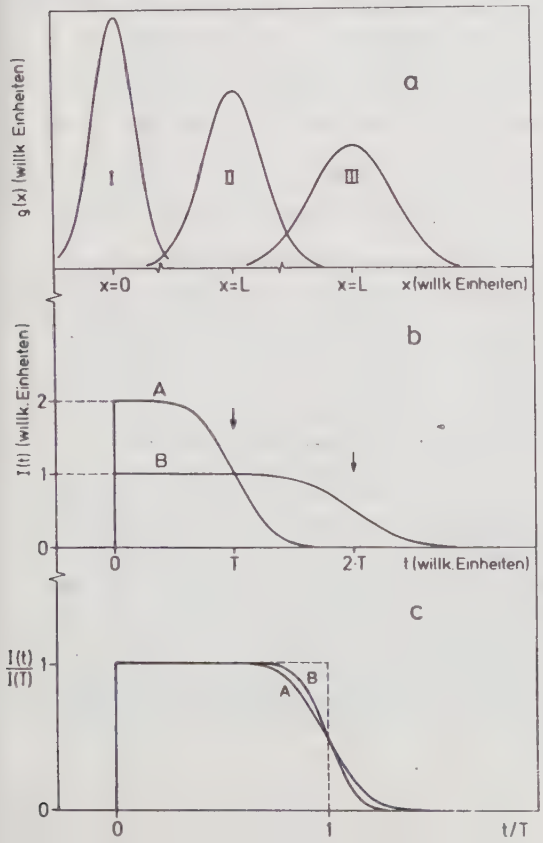

Abb. 8:
a) Verbreiterung einer Ladungsverteilung durch Diffusion
b) Stromimpulse bei verschiedenen Feldstärken ($E_A = 2\ E_B$)
c) Stromimpulse in normierter Auftragung
(Erläuterungen siehe Text)

linear mit der Zeit. Diese Ortsveränderung wird als Strom I(t) gemessen. In Abb. 8 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Die ursprüngliche Ladungsverteilung I in Abb. 8a verbreitert sich während des Transportvorganges durch Diffusion und Mehrfacheinfang in Haftstellen und ist mit ihrem Schwerpunkt nach der Transitzeit T an der Gegenelektrode angelangt. Zu diesem Zeitpunkt hat sie das Aussehen der Verteilungskurve II. Durch die Gestalt dieser Verteilungsfunktion wird die Form des Transitimpulses bestimmt, der als Kurve A in Abb. 8b dargestellt ist. Eine Wiederholung des Vorganges bei kleinerer Feldstärke führt zu einer längeren Transitzeit. Die Verlängerung des Transportvorganges bewirkt eine Vergrößerung der Halbwertsbreite. Dies ist in Abb. 8a durch die Kurve III wiedergegeben, der dazugehörige Stromimpuls ist als Kurve B in Abb. 8b dargestellt. Die Verringerung der Feldstärke hat bei dem Stromimpuls zu einem Strukturverlust geführt: der Plateau-Wert des Stromes ist kleiner geworden und der Bereich des Abklingens hat sich vergrößert. Dieser Strukturverlust hat nichts zu tun mit einem Übergang vom Gauß'schen zum dispersiven Transportmechanismus, vielmehr zeigt sich hieran eine typische Eigenschaft des normalen Transportes, nämlich die relative Verschärfung des Übergangsbereiches mit abnehmender Feldstärke. Dies ist in Abb. 8c dargestellt. Die Stromimpulse für die beiden oben angegebenen Fälle sind hier auf das Wertepaar (T, I(T)) normiert aufgetragen. Der Abklingbereich des Falles B mit der längeren Transitzeit ist in dieser Auftragung schmaler als der des Falles A. Dies ist dadurch bedingt, daß sich während des Experimentes der mittlere Ort <1> der Ladungsverteilung (der Schwerpunkt)

proportional zur Zeit t ändert und die Diffusionsverbreiterung der Ladungsverteilung zu einer Änderung der Halbwertsbreite $\sigma^{::}$ führt, die proportional zu $\sqrt{t}$ ist. Das heißt:

$$\frac{\sigma^{::}}{<1>} \alpha \frac{1}{\sqrt{t}} \xrightarrow[t\to\infty]{} 0 \qquad (7)$$

Mit abnehmender Feldstärke und dadurch zunehmender Transitzeit T nähert sich der normierte Stromimpuls daher einer Rechteckform.

Dieses Verhalten wird im Fall des dispersiven Transportes nicht beobachtet. In einer normierten Auftragung, die in diesem Fall nur in doppelt-logarithmischer Auftragung möglich ist, liegen alle Stromimpulse auf einer einzigen Kurve. Dies ist gleichbedeutend mit

$$\frac{\sigma^{::}}{<1>} = \text{const.} \qquad (8)$$

Das Auftreten einer universellen Kurve für alle normierten Stromimpulse ist ein grundlegendes Charakteristikum des dispersiven Transportes.
Scher und Montrol gehen bei ihren Überlegungen von einem einfachen Modell für den Transport aus: Das amorphe Material wird als ein Netzwerk lokalisierter Zustände angesehen, der Transport findet durch Hopping zwischen diesen Zuständen statt. Die Abstände benachbarter Plätze schwanken um einen Mittelwert. Da die Übergangsrate empfindlich von den Abständen abhängt, hat sie eine breite statistische Verteilung. Damit ergibt sich eine breite

Verteilung von Wartezeiten. Durch die Wartezeiten-Verteilungsfunktion $\psi(t)$ werden die Transporteigenschaften des Materials bestimmt. Der Ausdruck $\psi(t)dt$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Ladungsträger, der zur Zeit t an einem vorgebenen Platz angekommen ist, in dem Zeitintervale $(t, t + dt)$ seinen nächsten Platz erreicht.
Wesentlich ist nun, daß in diesem Modell die Verteilungsfunktion $\psi(t)$ durch eine schwache Zeitabhängigkeit approximiert werden kann:

$$\psi(t) \alpha t^{-(1+\alpha)} \quad \text{mit} \quad 0 < \alpha < 1 \tag{9}$$

Im Unterschied dazu ist der klassische Gauß'sche Transport mit einer Verteilungsfunktion $\psi(t) = W \cdot e^{-Wt}$ verknüpft. Dies ist charakteristisch für ein System mit einer einzigen Übergangsrate W. Während in diesem Fall eine endliche mittlere Verweildauer definiert werden kann, ist das mit der für dispersiven Transport gültigen Verteilungsfunktion (9) nicht möglich. Mikroskopisch bedeutet dies, daß zunächst Ladungsträger auf Plätzen mit langen und mit kurzen Wartezeiten vorhanden sind. Die Ladungsträger mit kurzen Wartezeiten verlassen ihre Plätze schnell und bestimmen das Verhalten des Stromes. Mit zunehmender Zeit erreichen jedoch immer mehr Ladungsträger Plätze mit langen Wartezeiten. Das führt zu einer ständigen Abnahme des Stromes. Mit diesem Konzept wird eine Zeitabhängigkeit für den Strom der Überschußladungsträger errechnet, die ein Potenzverhalten zeigt:

$$I(t) \quad \alpha \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} & t << t_\tau \\ t^{-(1+\alpha)} & t >> t_\tau \end{cases} \tag{10}$$

Für kleine Zeiten $t << t_\tau$ ist der Strom proportional zu $t^{-(1-\alpha)}$. Dieses Zeitverhalten widerspiegelt die eigentlichen intrinsischen Eigenschaften der Probe. Ein deutliches Abweichen von diesem Potenzgesetz tritt für Zeiten $t \gtrsim t_\tau$ wegen der Existenz der Gegenelektrode auf: Wenn die schnellsten Ladungsträger in der Gegenelektrode absorbiert worden sind, tragen sie nicht mehr zum Gesamtstrom bei. Dadurch weicht der Verlauf von I(t) vom bisherigen Potenzverhalten ab. Für große Zeiten $t >> t_\tau$ fällt der Strom I(t) dann proportional zu $t^{-(1+\alpha)}$ ab. Da der Strom I(t) für große bzw. kleine Zeiten ein Potenzverhalten zeigt, kann sein Verlauf in diesen Bereichen bei doppeltlogarithmischer Auftragung durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung approximiert werden. Der Schnittpunkt dieser Geraden definiert die Zeit t_τ. Die Summe der Exponenten in den beiden Bereichen hat den Wert -2. Diese Tatsache kann benutzt werden, um zu entscheiden, ob es sich bei dem vorliegenden Transportmechanismus um dispersiven Transport im Sinne von MS handelt.

3.2. Meßanordnung

Die für die Flugzeitexperimente verwendete Meßapparatur ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

Die einzelnen Experimente wurden durch ein externes Triggersignal ausgelöst. Durch dieses Signal wurde ein Taktgeber angesteuert, der nacheinander den Speicheroszillographen triggerte, dann die Spannung an der Probe einschaltete und zum Schluß den Laser-Lichtblitz auslöste. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Triggersignalen konnte durch Pontentiometer variiert werden. So erfolgte

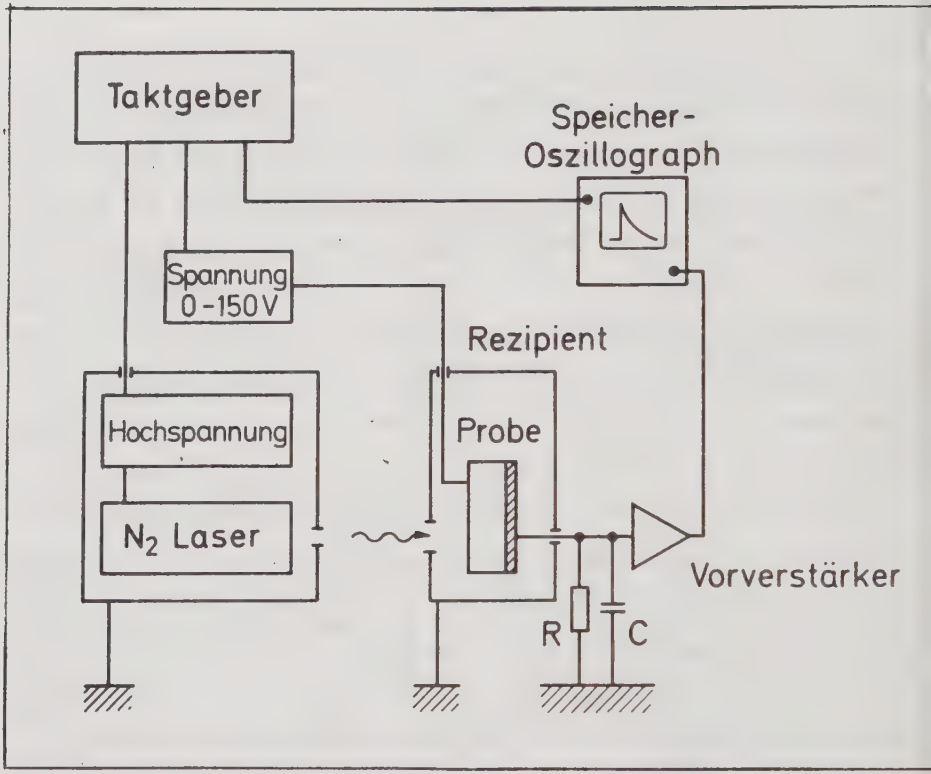

Abb. 9: Blockdiagramm des Versuchsaufbaus

der Lichtblitz immer erst dann, wenn Einschaltvorgänge und Einschaltstörungen, die durch das Anlegen der Spannung an die Probe erfolgten, abgeklungen waren. Die Zeitspanne, in der die Spannung an der Probe anlag, konnte bis zu 100 ms ausgedehnt werden, lag aber während dieser Experimente nur im Bereich einiger ms.

Als Lichtquelle wurde ein Stickstofflaser (λ = 337,1 nm $\hat{=}$ 3,68 eV) mit einer optischen Impulsleistung von ~1 kW und einer Impulsdauer von ~5 ns benutzt. Wegen der großen Störsignale, die beim Schalten der ~15 kV Betriebsspannung des Lasers entstanden, wurden alle mit dem Laser zusammenhängenden Versorgungseinrichtungen in einem Abschirmgehäuse untergebracht. Die Netzspannung wurde über Tiefpässe eingespeist und die Triggerimpulse opto-elektronisch eingekoppelt. Das Laserlicht trat durch eine ca. 5 cm lange Metallhülse mit 3 mm Innendurchmesser aus dem Abschirmgehäuse aus. Die Betriebsspannung wurde mit einer Hochspannungskaskade erzeugt. Das definierte Schalten dieser Hochspannung geschah mit einem schnellen Hochspannungsschalter (Eclateur Rapide ECL 20, Laboratoires de Marcoussis).
Als Spannungsquelle für die Driftspannung diente ein triggerbares stabilisiertes Netzgerät (Kurzschlußstrom 5 mA, U = 0-150 V).

Die Proben befanden sich in einem Kryostaten auf einem temperaturstabilisierten Probenhalter. Die Driftsignale wurden durch einen unmittelbar am Kryostaten angebrachten Vorverstärker (46 J Analog Devices; 1000 V/µs) gegeben und auf einem Speicheroszillographen (Tektronix 7633) aufgezeichnet. Zur Auswertung wurden die Driftsignale photographiert. Es konnten mit dieser Meßanordnung Einzelschußexperimente analysiert werden, bei denen Flugzeiten > 150 ns auftraten.

Mit einem Driftexperiment an amorphem Selen wurde die Anlage getestet. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit untersucht. Die Ergebnisse stimmen sowohl im Absolutwert der Beweglichkeit als auch in ihrer Aktivierungsenergie gut mit denen von Spear [20] und Hartke [21] überein.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Driftexperimente wurden an amorphen Si-Schichten durchgeführt, die bei einer Substrattemperatur von 472 K auf Quarzsubstrate mit einer Aufwachsrate von 2 Å/s niedergeschlagen wurden. Die Schichtdicke lag bei 4 µm. Als Elektrodenmaterial wurde Aluminium verwendet. Um die Lebensdauer der angeregten Träger zu erhöhen, wurden die Schichten schwach dotiert. Dies geschah durch Beimischung von PH_3 zu dem Entladungsgas in einer Konzentration von etwa 20 ppm.

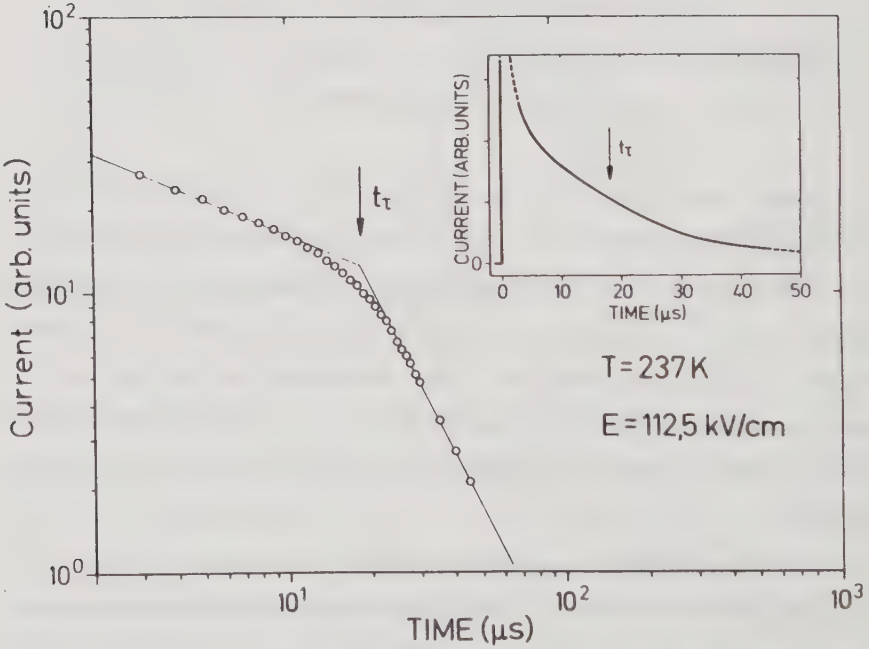

Abb. 10: Typischer Stromimpuls in linearer und doppelt-logarithmischer Auftragung

In Abb. 10 ist ein repräsentativer Stromimpuls dargestellt. Aus der Polarität des Driftfeldes geht hervor, daß dieses Signal den Elektronen zuzuschreiben ist. Es konnten keine Transitimpulse für Löcher beobachtet werden. In der linearen Auftragung ist praktisch keine Struktur zu erkennen, die die Definition einer Transitzeit ermöglicht. Dagegen ergibt sich in doppelt logarithmischer Auftragung dieses Impulses annähernd eine Aufteilung in zwei lineare Bereiche. Die Extrapolation der beiden Äste führt zur Definition einer charakteristischen Zeit t_τ. Diese Kurvenform ist eine grundlegende Vorhersage der Theorie von SM [19] für dispersiven Transport. In Übereinstimmung mit dieser Theorie addieren sich die Neigungen der beiden linearen Bereiche annähernd zu -2, sie betragen hier -1,8 bzw. -0,3. Wesentlich ist, daß es sich bei der hier definierten charakteristischen Zeit t_τ nicht um eine Transitzeit eines Gauß'schen Trägerpakets handelt. Nach der SM-Theorie ist t_τ vielmehr ein Maß für die Zeit, in der die schnellsten Träger die Gegenelektrode erreichen. Der Schwerpunkt der Ladungsverteilung ist nach Ablauf dieser Zeit nahezu unverändert in der Nähe der Deckelektrode liegen geblieben. Berechnet man mit Hilfe von t_τ in der üblichen Weise die Beweglichkeit, so wird diese sowohl von der elektrischen Feldstärke als auch von der Probendicke abhängen.

Ein wichtiges Kennzeichen des dispersiven Transportes ist die Universalität der I(t)-Kurven. Normiert man nämlich die Kurven für verschiedene Feldstärken oder Probendicken auf die Werte bei t_τ, so erhält man eine einzige Kurve. Abb. 11 zeigt eine solche Auftragung der Stromimpulse für verschiedene Feldstärken. Das Ergebnis weist eindeutig auf die dispersive Natur des Transportes

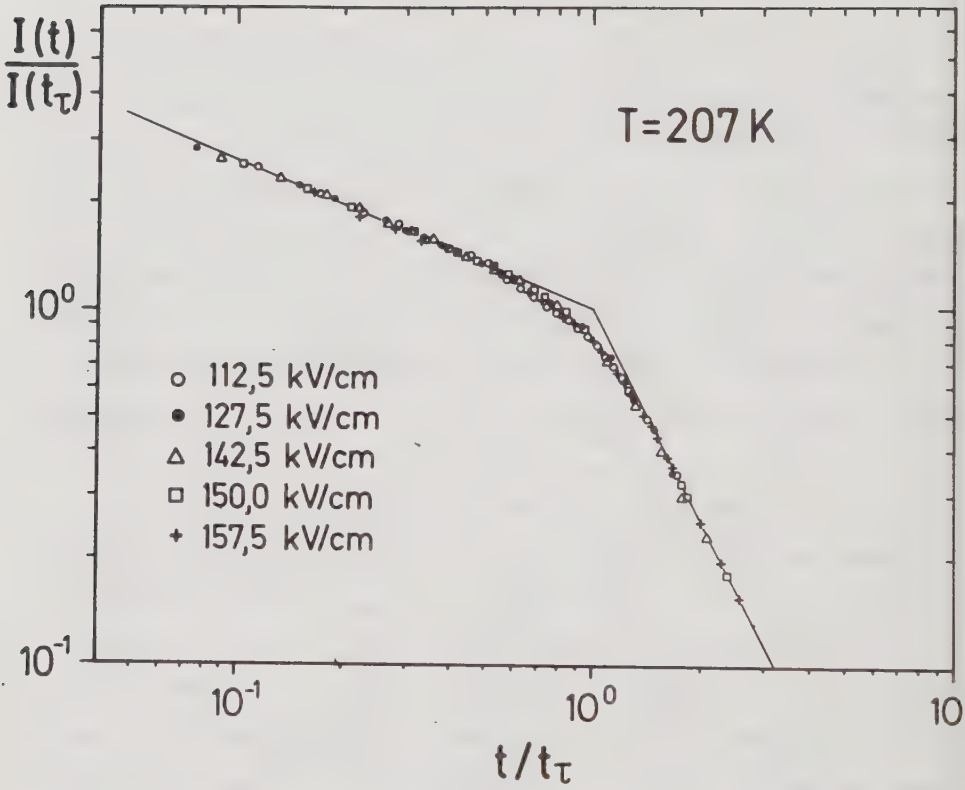

Abb. 11: Normierte Stromimpulse bei unterschiedlichen Feldstärken (T = 207 K)

in diesen Schichten hin. Im Gegensatz dazu wurde von Le Comber, Madan und Spear [22] und Moore [7] über nicht-dispersive Transitsignale in amorphem Silizium berichtet. Dispersive Signale ergaben sich bei Allan et al. [23] im Falle von stark dotiertem amorphem Silizium. Diese Autoren interpretieren ihre Ergebnisse durch Transport in einem Phosphor-Störband. In der vorliegenden Arbeit waren die Proben jedoch nur schwach dotiert, wie aus der hohen Aktivie-

rungsenergie der Dunkelleitfähigkeit in Abb. 12 hervorgeht.

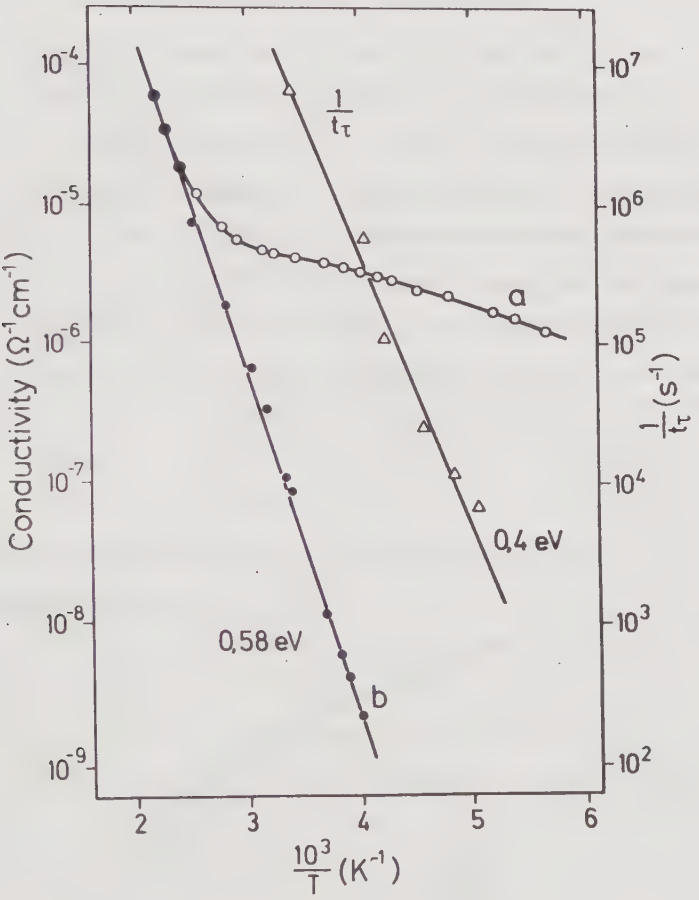

Abb. 12: Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit (b), der Photoleitfähigkeit (a) und von $(t_\tau)^{-1}$

Wir glauben, daß diese geringe Phosphordotierung den Transportmechanismus nicht grundlegend ändert, sondern lediglich durch eine geringe Verschiebung des Ferminiveaus die Lebensdauer der Elektro-

nen erhöht. Das dispersive Verhalten muß danach als typisch für diese amorphen Silizium-Schichten angesehen werden.

Der statistische Charakter und die Parameter des zugrundeliegenden mikroskopischen Transportmechanismus sind in den Dispersionsparametern α und t_τ enthalten. Nach Scher und Montrol [19] kann dispersives Verhalten im Falle von Hopping-Transport durch die Fluktuation der Hopping-Abstände entstehen oder durch Wechselwirkung von Ladungsträgern mit Haftstellen, die eine energetische Verteilung besitzen. Diese beiden Mechanismen unterscheiden sich durch ihre Temperaturabhängigkeit: Im Falle von Hopping wird α

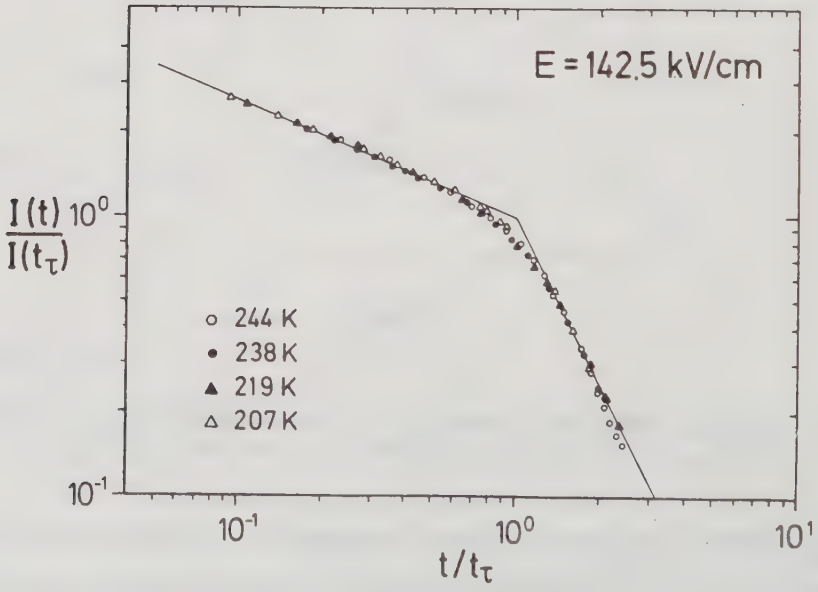

Abb. 13: Universeller Stromimpuls bei konstanter Feldstärke und unterschiedlichen Temperaturen

unabhängig von der Temperatur, während es im Falle von Trapping mit steigender Temperatur anwachsen sollte. Abb. 13 zeigt I(t)-Kurven bei verschiedenen Temperaturen. In der normierten Darstellung ergibt sich eine einheitliche Kurve, der Parameter α ist also unabhängig von der Temperatur. Danach entsteht das dispersive Verhalten hier durch Hopping-Transport. Allerdings ist der Temperaturbereich, der einer Untersuchung zugänglich war, relativ gering. Ursache dafür ist die starke Temperaturabhängigkeit der Zeit t_τ. Sie fällt in dem betrachteten Temperaturintervall von 10^{-4}s bis auf annähernd 10^{-7}s ab. Abb. 13 zeigt, daß $1/t_\tau$ thermisch aktiviert ist. Die Aktivierungsenergie beträgt 0,4 eV. Geht man davon aus, daß diese Energie dem mikroskopischen Transportprozeß zugeordnet ist, so scheint der hohe Wert der Aktivierungsenergie der Annahme von Hopping-Transport zu widersprechen. Dieser Widerspruch kann durch eine Kombination von Hopping und Wechselwirkung mit Haftstellen im Prinzip gelöst werden. Ein solches Modell für haftstellen-kontrolliertes Hopping wurde kürzlich für die Erklärung des dispersiven Transportes in As_2Se_3 vorgeschlagen [24]. In einem solchen Modell ist Hopping mit einer Energie W die Ursache des dispersiven Verhaltens. Die Aktivierungsenergie von $1/t_\tau$ wird jedoch um die Energie E_t erhöht. Diese Energie wird benötigt, um die Träger aus den Haftstellen in die Hopping-Zustände anzuregen:

$$\frac{1}{t_\tau} \propto \exp\left(-\frac{W+E_t}{kT}\right) \qquad (11)$$

Setzt man für die Hoppingenergie einen Wert von 0,15 eV an, so würden die Haftstellen 0,25 eV unterhalb des Hopping-Niveaus liegen. Diese Werte wären vereinbar mit der Annahme, daß der Transport in den Tail-Zuständen erfolgt und die Zustände im Bereich des Maximums der Feldeffekt-Zustandsdichte bei E_x (siehe Abb. 19) als Haftstellen wirken.

Das Konzept des dispersiven Transportes ist augenblicklich noch recht kontrovers. Marshall [25] zeigte durch Modellrechnungen, daß Hopping über örtlich statistisch verteilte Zustände nicht zu dispersivem Verhalten führt und daß darüberhinaus im Falle von "multiple trapping" ein temperaturunabhängiger Dispersionsparameter α entstehen kann. Pollak [26] benutzt Argumente der Perkolationstheorie um aufzuzeigen, daß Hopping nicht mit dispersivem Verhalten verknüpft ist. Dieser Ansicht widersprechen jedoch Movaghar et al. [27], die von einer mikroskopischen Transportheorie ausgehen und zu ähnlichen Schlußfolgerungen wie Montrol und Scher [19] gelangen. Solange diese grundsätzlichen Fragen ungeklärt sind, hat es wenig Sinn, diese dispersiven Signale weiter auszuwerten. Wüßte man, welcher Transportprozeß vorliegt, so könnte man im Prinzip aus α und t_τ mikroskopische Parameter und damit auch die Beweglichkeit gewinnen.

4. Nicht-stationäre Photoleitung

4.1. Meßprinzip

Eine alternative Methode, die Beweglichkeit zu bestimmen, ergibt sich aus einer Messung der stationären und nichtstationären Photoleitung. Der stationäre Photostrom ist bestimmt durch das Produkt der Generationsrate G und der Lebensdauer τ_o der freien Träger. Für die Leitfähigkeit gilt:

$$\sigma_{ph} = e \mu_o G \tau_o \qquad (12)$$

μ_o bedeutet dabei die mikroskopische Beweglichkeit. Die Generationsrate G ergibt sich aus der einfallenden Photonenflußdichte I, der Absorptionskonstanten K und dem Reflexionsvermögen R zu:

$$G = \eta\, I(1-R)\,(1-e^{-Kd}) \cdot \frac{1}{d} \qquad (13)$$

Im Bereich der Eigenabsorption kann die Quantenausbeute η in guter Näherung gleich 1 gesetzt werden.

Meßbar ist in der Regel nicht die Rekombinationslebensdauer τ_o der freien Ladungsträger, sondern die der freien und der in Haftstellen eingefangenen Träger n_f und n_t, also eine kombinierte Rekombinationslebensdauer τ_R. Diese Responsezeit des Photoleiters ergibt sich aus dem Abklingen der Photoleitung und wird definiert durch:

$$\frac{1}{\tau_R} = - \frac{1}{\sigma_{ph}} \frac{d\sigma_{ph}}{dt} \Bigg|_{t = 0} \qquad (14)$$

Im stationären Zustand gilt für die Photoleitfähigkeit

$$\sigma_{ph} = e\, n_f\, \mu_o = e\, G\, \tau_o \mu_o = \\ = e(n_f + n_t)\, \mu_D = e\, G\, \tau_R\, \mu_D \qquad (15)$$

Hieraus erhält man für die Zeiten τ_o und τ_R der Zusammenhang

$$\tau_R = (1 + \frac{n_t}{n_f})\, \tau_o \qquad (16)$$

Beim Vorhandensein von Haftstellen kann also die Responsezeit τ_R erheblich größer als die Rekombinationslebensdauer τ_o werden. Die in Gleichung (14) definierte Zeitkonstante ist die den stationären Zustand bestimmende Lebensdauer. Dies läßt sich am einfachsten an den Beispielen des exponentiellen und hyperbolischen Abklingens zeigen. Der lineare Rekombinationsmechanismus führt zu einem exponentiellen Abklingen der Photoleitung: $\sigma_{ph}(t) = \sigma_o \exp(-\frac{t}{\tau})$, wobei σ_o die stationäre Photoleitfähigkeit ist. In diesem Fall ist die Lebensdauer τ, die durch den Ausdruck (14) definiert ist, eine den gesamten Abklingvorgang beherrschende Größe. Sie kann daher nicht nur aus der Anfangsneigung des Abklingens bestimmt werden, sondern ergibt sich aus der Analyse des Gesamtvorganges, etwa durch Bestimmung der Halbwertshöhe. Dies ist bei quadratischer Rekombination nicht möglich. In diesem Fall lautet die Ratengleichung:

$$\dot{n}(t) = - cn^2(t) + G(t) \qquad (17)$$

Für den stationären Fall gilt:

$$G = cn^2_o\ , \quad \tau_o = \frac{1}{cn_o} \qquad (18)$$

Die so definierte Lebensdauer τ_o hängt also von der Konzentration n_o ab. Dabei ist c entweder ein bimolekularer Rekombinationskoeffizient oder ein Proportionalitätsfaktor, der von Konzentration und Energie der Haftstellen, der Temperaturen etc. abhängt. Verschwindet zur Zeit t = O die Generation, dann ist zunächst beim Zeitpunkt des Abschaltens noch die Ladungsträger-Konzentration $n_o = \sqrt{\frac{G}{c}}$ des stationären Zustandes vorhanden. Danach nimmt diese Konzentration gemäß der Differentialgleichung (17) ab:

$$n(t) = n_o \cdot \left(1 + \frac{t}{\tau_o}\right)^{-1} \qquad (19)$$

Durch Differentiation kann man zeigen, daß Gleichung (14) zu einer Responsezeit führt, die gleich der stationären Lebensdauer der Träger (Gleichung 18) ist. Mißt man also τ_R als Abklingzeit zu Beginn des Abklingvorganges, so kann man mit Hilfe der Beziehung (15) die Driftbeweglichkeit ermitteln.

Die Messung der Responsezeit τ_R gibt also nicht Auskunft über die mikroskopische Beweglichkeit μ_o, sondern - wie die Transitmethode auch - über die haftstellenmodifizierte Driftbeweglichkeit. Dieses Meßverfahren wurde erfolgreich für Beweglichkeitsbestimmungen in amorphem As_2Te_3 [8] und amorphem Ge [9] angewendet. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man gleichzeitig Information über die Beweglichkeit und die zugrundeliegenden Rekombinationsprozesse erhält.

4.2. Experimentelles Vorgehen

Auf die etwa 1 µm dicken amorphem Siliziumfilme waren Aluminiumkontakte mit einem Elektrodenabstand von 100 µm in Gapanordnung aufgedampft. Als Lichtquelle wurde ein He-Ne-Laser benutzt. Die maximale Lichtintensität, bei der auch die meisten Experimente durchgeführt wurden, lag bei 7,5 mW cm^{-2}. Da an diesen Proben Veränderungen der Photoleitfähigkeit beobachtet wurden, die offensichtlich von dem eingestrahlten Licht selbst herrührten, mußte auch die

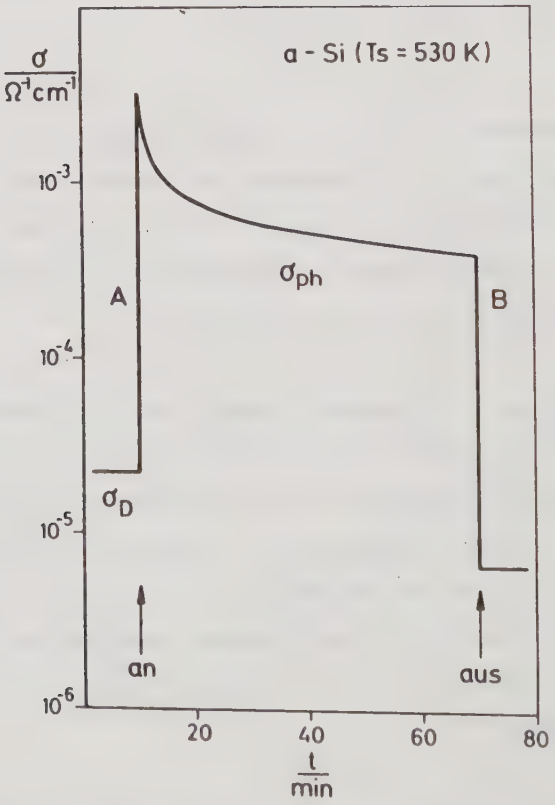

Abb. 14: Einfluß der Belichtung auf Photoleitfähigkeit σ_{ph} und Dunkelleitfähigkeit σ_D.

stationäre Photoleitung in einer Pulstechnik gemessen werden. In Abb. 14 ist die Änderung der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur unter stationärer Beleuchtung über der Zeit aufgetragen. Die Leitfähigkeit ändert sich zunächst beim Einschalten des Lichtes vom Dunkelwert $\sigma_D \approx 2 \cdot 10^{-5}(\Omega cm)^{-1}$ um etwas mehr als zwei Größenordnungen. Während der Belichtung nimmt die Photoleitfähigkeit in 70 Minuten um annähernd eine Größenordnung ab. Durch den Einfluß des Lichtes hat sich auch die Dunkelleitung der Probe verändert. Nach dem Abschalten des Lasers ist σ_D um einen Faktor zwei kleiner als vor der Belichtung. Diese Änderungen des gutleitenden Zustandes A in den schlechtleitenden Zustand B werden bei Proben mit (zunächst) hoher Photoleitfähigkeit beobachtet und fallen oft noch drastischer aus. Es wurden Änderungen in der Dunkelleitung von bis zu drei Größenordnungen beobachtet [28]. Eine schlüssige Begründung für diese Leitfähigkeitsänderungen gibt es bisher noch nicht, sie werden aber häufig als lichtinduzierte Strukturveränderungen angesehen. Bemerkenswert an diesem Übergang von Zustand A nach B ist, daß durch Tempern bei Temperaturen $T \approx 450$ K diese Leitfähigkeitsänderung nahezu vollständig rückgängig gemacht werden kann.

Um die lichtinduzierten Probenänderungen möglichst niedrig zu halten, wurde bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Photoleitung nur kurze Lichtimpulse benutzt. Mit einer Pockellzelle wurden aus dem kontinuierlichen Licht des Lasers rechteckige Lichtimpulse mit Flankenanstiegszeiten von etwa 0,5 µs erzeugt. Während der Dauer eines Lichtimpulses (einige ms) erreichte der Photostrom einen Sättigungswert.

Mit dieser Anordnung wurde gleichzeitig auch das Abklingen des Photostromes untersucht. Jedes Einzelereignis wurde auf einem Speicheroszillographen (Tektronix 7633) festgehalten und für die Auswertung photographiert. Die Zeit, die die Proben während einer Meßreihe zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit dem Licht ausgesetzt waren, lag bei etwa 0,3 s.

4.3. Meßergebnisse

In. Abb. 15a sind Meßergebnisse von Proben dargestellt, die bei einer Substrattemperatur von 530 K hergestellt worden sind. Diese Art von Proben zeichnet sich durch sehr hohe Dunkel- und Photoleitfähigkeit aus: Es scheint für sie typisch zu sein, daß in der Photoleitung ein ausgeprägtes Maximum auftritt. Proben niedrigerer Herstellungstemperatur haben in der Regel geringere Dunkel- und Photoleitfähigkeiten und zeigen dieses Maximum nicht (Abb. 18). Die Dunkelleitung σ_D der Hochtemperaturprobe ist im gezeigten Temperaturbereich mit 0,52 eV aktiviert. Die Photoleitung hat bei tiefen Temperaturen eine Aktivierungsenergie von 0,11 eV, oberhalb von 250 K deutet sich ein Bereich mit der Aktivierungsenergie von etwa 0,08 eV an. Das Maximum der Photoleitung, daß sich an diesen Bereich zu höheren Temperaturen anschließt, läßt sich nicht leicht interpretieren. Sein Auftreten kann im Prinzip damit zusammenhängen, daß bei hohen Temperaturen auch thermisch erzeugte Ladungsträger in der Reaktionskinetik des Rekombinationsprozesses wichtig werden. Dies führt zu einer Änderung der Rekombinationskinetik der photoerzeugten Ladungsträger. Dieser Einfluß sollte wichtig werden, wenn Photostrom und Dunkelstrom annähernd gleich

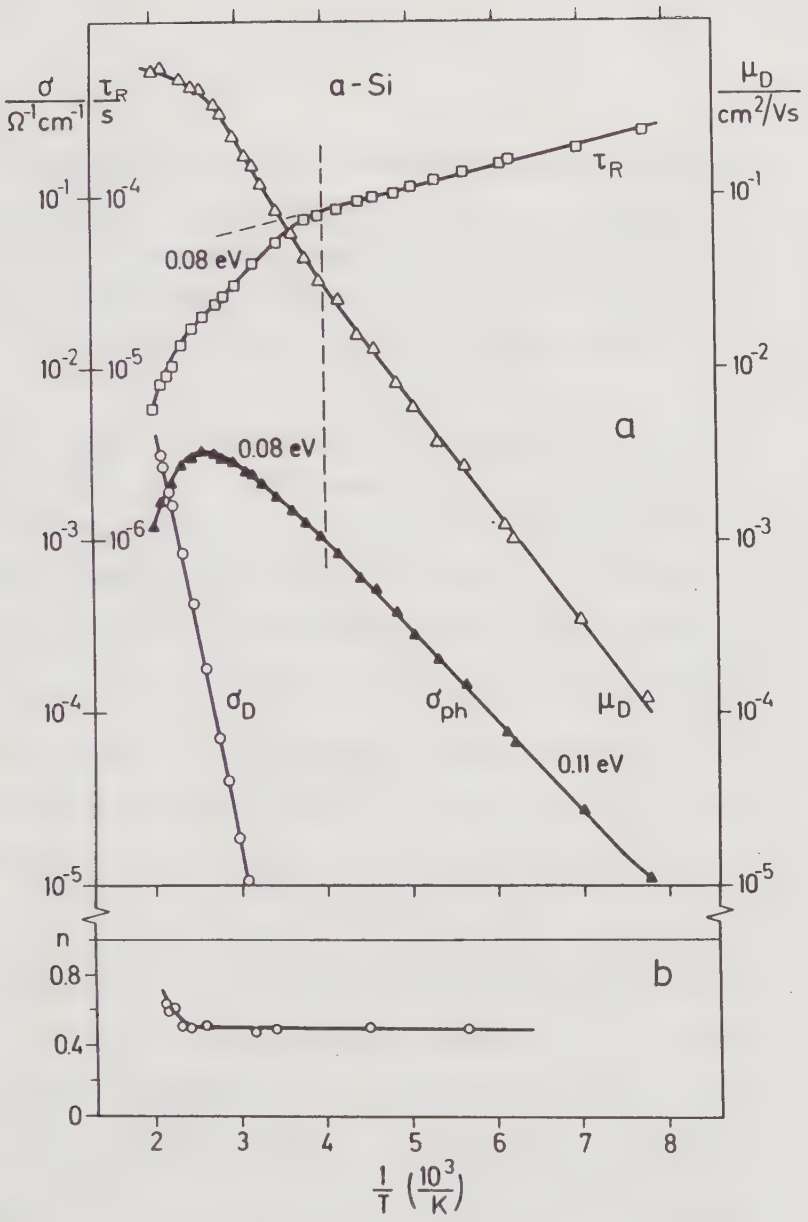

Abb. 15: a) Temperaturabhängigkeit der stationären Photoleitfähigkeit σ_{ph}, der Dunkelleitfähigkeit σ_D, der Responsezeit τ_R und der berechneten Driftbeweglichkeit μ_D

b) Temperaturabhängigkeit des Exponenten n

Der Exponent n wurde aus der Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit bestimmt: $\sigma_{ph} \alpha I^n$

groß sind. Im vorliegenden Fall tritt das Abweichen vom aktivierten Verhalten (0,08 ev) jedoch schon bei Temperaturen auf, bei denen der Dunkelstrom nur wenige Prozent des Photostromes beträgt. Selbst im Maximum der Photoleitung unterscheiden sich die beiden Werte noch um mehr als einen Faktor 10.

Die Intensitätsabhängigkeit der Photoleitung folgt einem Potenzgesetz der Form $\sigma_{ph} \alpha I^n$. In Abb. 15b ist dargestellt, daß die Intensitätsabhängigkeit nahezu in dem gesamten Temperaturbereich den Exponenten $n \approx 0{,}55$ hat. Dies gilt auch schon für sehr kleine Lichtintensitäten. Zu hohen Temperaturen hin wächst n etwas an, erreicht aber nicht den Wert n = 1, den Fall der linearen Rekombination.

Die Temperaturabhängigkeit der Responsezeit τ_R (Abb. 15a) zeigt einen für Wechselwirkung mit Haftstellen typischen Anstieg mit sinkender Temperatur. Es treten zwei Bereiche auf: Einem Gebiet sehr schwacher Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen, schließt sich ein Bereich größerer Temperaturempfindlichkeit an. Der Übergang geschieht etwa bei $10^3/T = 4\ K^{-1}$. Dieses Verhalten deutet auf zwei konkurriende Rekombinationsprozesse hin, die sich bei etwa 250 K überholen. Eine Änderung des Exponenten in der Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit tritt hierbei nicht auf. Im gesamten Bereich verläuft die Rekombination annähernd zweiter Ordnung. Es scheint bemerkenswert, daß bei der Temperatur T = 250 K auch in der Photoleitfähigkeit ein Knick beobachtet wird.

Die Driftbeweglichkeit, die man aus diesen Daten errechnen kann, zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei Le Comber, Madan und Spear (LMS) [22]. Man kann im Bereich hoher und niedriger Temperatur Aktivierungsenergien von 0,16 bzw. 0,13 eV definieren. Ebensogut kann man jedoch auch einen kontinuierlichen Verlauf annehmen. LMS [22] haben die Neigungsänderung in ihren Kurven durch einen Wechsel im Transportmechanismus interpretiert. Die Temperaturabhängigkeit von τ_R zeigt jedoch, daß die Neigungsänderung hier eher durch den Rekombinationsprozeß erfolgt. Eine aktivierte Driftbeweglichkeit deutet darauf hin, daß die Träger mit Haftstellen wechselwirken. Bei hohen Temperaturen beobachten wir interessanterweise ein Abbiegen von diesem Verlauf. Dieses Abflachen könnte durch einen Übergang zum haftstellenfreien Fall entstehen. Entsprechende Auswertung der Kurve gemäß Beziehung (6) ergibt:

$$T = 450\ K\ ,\quad \frac{N_t}{N_c} \approx 10^{-2}\ ,\quad \mu_o \approx 1\ \frac{cm^2}{V_s}$$

Diese Werte entsprechen etwa dem, was man aus der Feldeffektzustandsdichte und bei Transport in delokalisierten Zuständen erwartet [4].

Durch unterschiedlich lange Belichtung bei T = 350 K wurde die Probe von dem gutleitenden Zustand A in verschiedene schlechtleitende Zustände B umgewandelt. Der Exponent in der Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke ändert sich hierbei nur unwesentlich, er nimmt von 0,55 auf 0,65 zu. Eine längere Belichtung ändert also bei den vorliegenden Messungen den Rekombinationsmechanismus nicht grundsätzlich. Die Photoleitfähig-

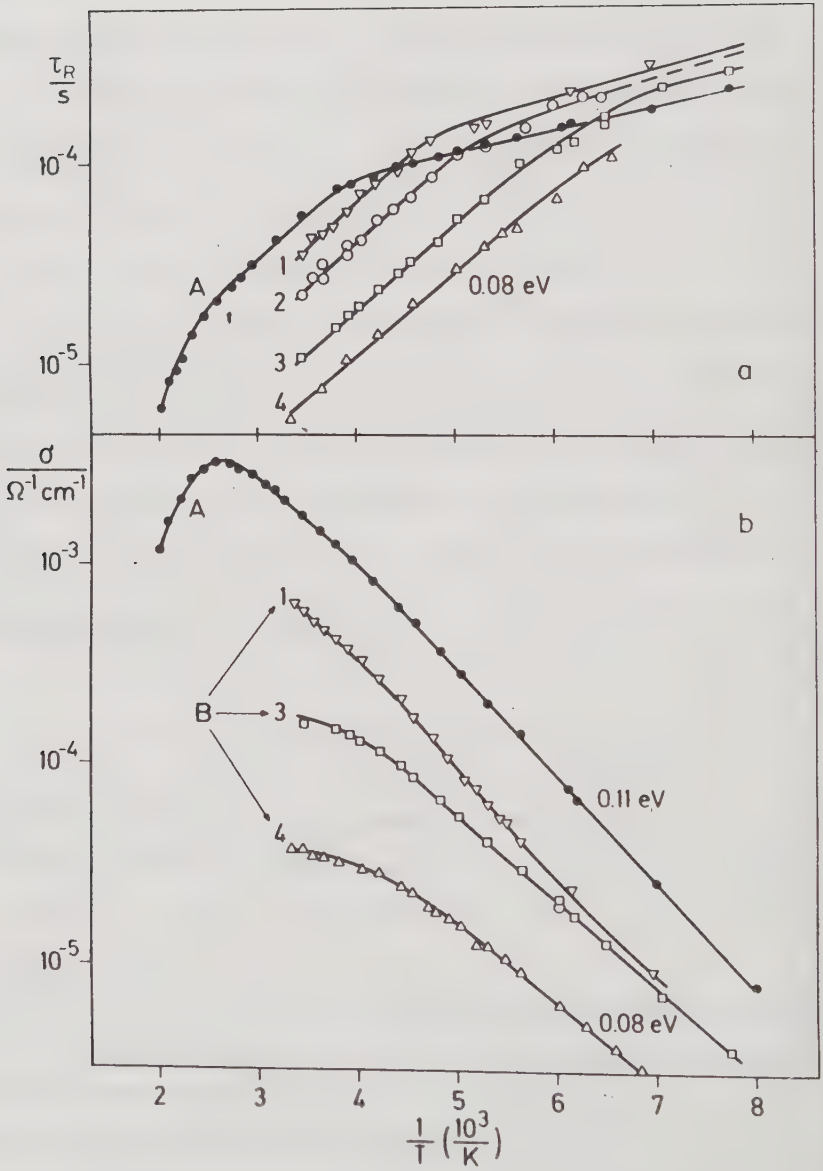

Abb. 16: Einfluß der Belichtung auf die Responsezeit τ_R (a) die Photoleitfähigkeit (b)
(A: ohne Vorbelichtung
B: mit Vorbelichtung unterschiedlicher Dauer
1 : 5 min, 2 : 10 min, 3 : 60 min, 4 : 600 min
7,5 mW/cm^2

keit bei Zimmertemperatur ändert sich durch diesen Vorgang nach zehnstündiger Belichtung mit dem He-Ne-Laser um annähernd zwei Größenordnungen (Abb. 16b). Die Änderungen bei tiefen Temperaturen sind weniger ausgeprägt. Dadurch dehnt sich der mit 0,08 eV aktivierte Bereich der Photoleitfähigkeit zu tiefen Temperaturen hin aus. Besonders deutlich ist diese Tendenz in der Responsezeit zu beobachten (Abb. 16a). Mit zunehmender Belichtung nimmt τ_R ab, und der mit 0,08 eV aktivierte Bereich dehnt sich schließlich über den gesamten Temperaturbereich aus. In der Beweglichkeit beobachtet man diese großen Auswirkungen der Belichtung nicht (Abb. 17).

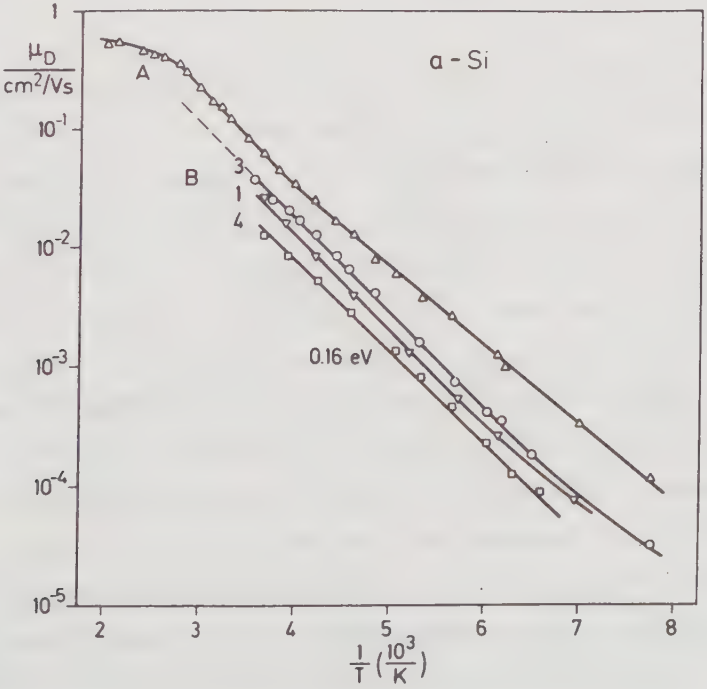

Abb. 17: Einfluß der Belichtung auf die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit.

Die Veränderungen betragen bis zu einem Faktor zwei, scheinen aber nicht in systematischer Weise mit der Dauer der Vorbelichtung zusammenzuhängen. Diese Kurven haben mit Ausnahme der Kurve A, im gesamten Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie von annähernd 0,16 eV, bei tiefen Temperaturen werden leichte Abweichungen von aktiviertem Verhalten beobachtet. Es ist keine Struktur in diesen Kurvenverläufen zu beobachten, die auf eine Änderung des Transportmechanimus hindeuten. Änderungen der Photo- und Dunkelleitfähigkeit, die zu dieser Annahme führten, müssen daher mit Änderungen des Rekombinationsmechanismus erklärt werden. Diese Deutung wird durch die Temperaturabhängigkeit der Responsezeit nahegelegt.

Dies scheint auch für Proben niedrigerer Depositionstemperatur zu gelten. In Abb. 18 sind die Meßergebnisse einer bei T = 450 K hergestellten Probe dargestellt. Die Dunkelleitfähigkeit ist mit 0,77 eV thermisch aktiviert und ist im Absolutwert bei Zimmertemperatur fast drei Größenordnungen kleiner als die der Hochtemperaturprobe. Ebenso unterscheiden sich Photoleitfähigkeit und Responsezei deutlich von den gutleitenden Schichten. Die Photoleitfähigkeit hat in Ihrem Verlauf kein Maximum und ist sehr viel kleiner. Es ist wic tig, daß ein Umwandlungsprozeß von Zustand A nach B bei diesen Proben nicht beobachtet werden kann. Die Responsezeit nähert sich bei tiefen Temperaturen einem Bereich mit einer Aktivierungsenergie von 0.08 eV an, wie sie auch bei den gutleitenden Schichten beobachtet wurde. Im Unterschied zu diesen Proben steigt die Response zeit aber nach Durchlaufen eines Minimums zu hohen Temperaturen hin wieder an. Die Beweglichkeit liegt in ihrem Absolutwert zwar

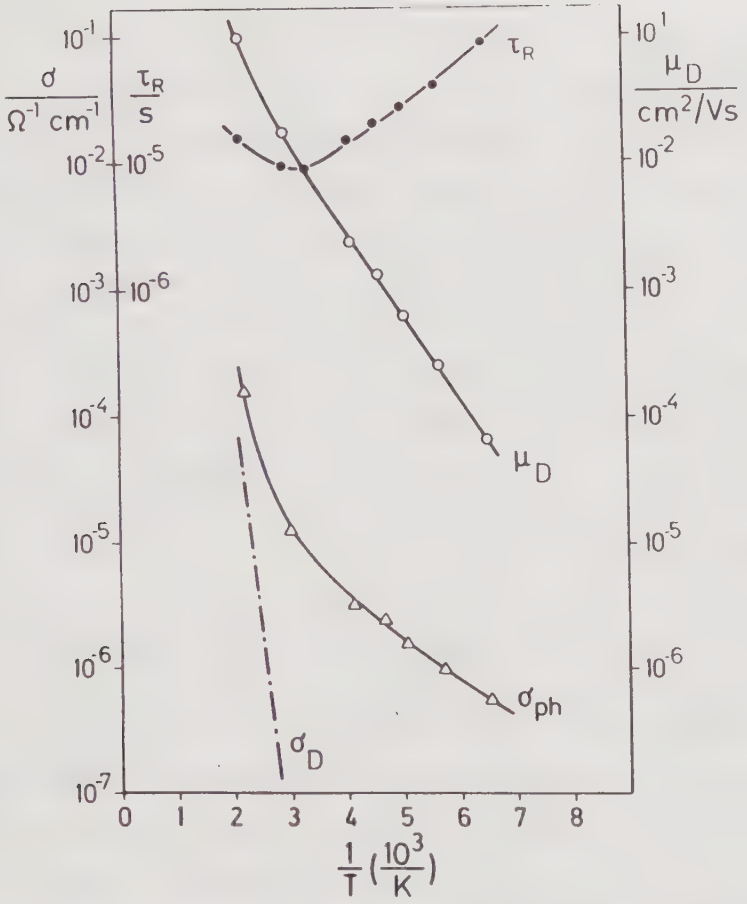

Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Responsezeit τ_R, Photoleitfähigkeit σ_{ph}, Dunkelleitfähigkeit σ_D und der berechneten Driftbeweglichkeit μ_D einer amorphen Siliziumprobe
(Substrattemperatur T = 450 K)

fast einen Faktor 10 unter der des gutleitenden Zustandes A, sie hat jedoch im gesamten Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie von ~0,14 eV und zeigt insbesondere keine Strukturen, die auf eine Änderung des Transportmechanismus schließen lassen.

4.4. Diskussion

Anderson und Spear [4] haben gezeigt, daß es bei amorphem Silizium, das in einer Glimmentladung durch Silanzersetzung hergestellt worden ist, einen engen Zusammenhang zwischen der Lage des Ferminiveaus und der Photoempfindlichkeit gibt. Phosphordotierung dieser Proben bewirkt eine Verschiebung der Fermikante aus der Mitte der verbotenen Zone in Richtung der Zustände, in denen der Ladungstransport stattfindet. Eine Verschiebung um etwa 0,2 eV bewirkt eine Zunahme der Photoleitfähigkeit um annähernd drei Größenordnungen. Die lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostromes der undotierten Probe geht dabei in ein wurzelförmiges Verhalten über.

In Siliziumproben hoher Depositionstemperatur liegt das Ferminiveau auch schon im undotierten Fall relativ hoch, sodaß die Photoempfindlichkeit dieser Schichten relativ groß ist. In diesem Fall ist es möglich, durch Lichteinwirkung die Leitfähigkeit der Proben zu verringern. Damit ist eine Ferminiveauverschiebung in Richtung der Gapmitte gekoppelt [28]. Diese Veränderung der Leitfähigkeit beruht möglicherweise darauf, daß durch Licht Defekte nahe der Gapmitte erzeugt werden. Es könnte sich jedoch auch um eine Art negative Photoleitung handeln. In diesem Fall würden relativ isolierte Zustände bei Belichtung lediglich umgeladen. Eine eingehende Untersuchung und Erklärung dieses Effektes, der für die technischen Anwendungen des Materials sehr wichtig sein wird, steht noch aus.

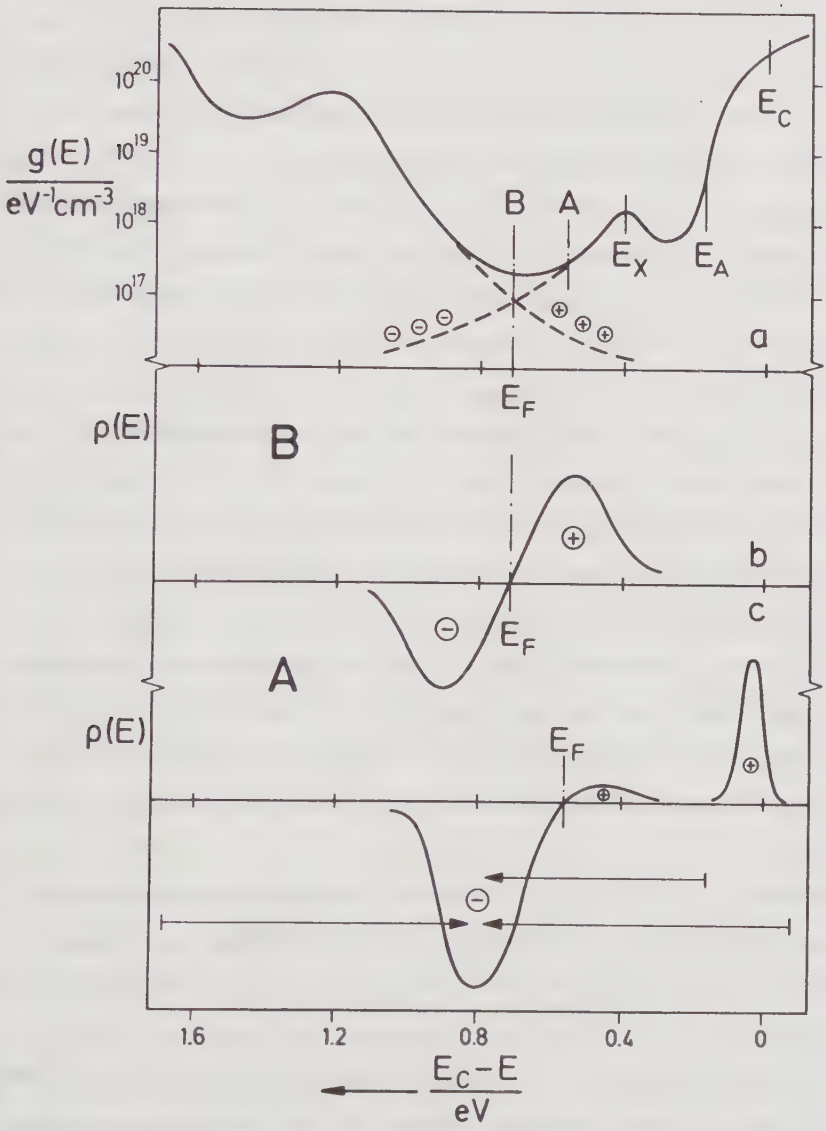

Abb. 19: Zustandsdichte g(E) und Ladungsverteilung (Nach [4]) Die Pfeile deuten die dominierenden Rekombinationsprozesse an

Das Modell mit dem Anderson und Spear [4] ihre Ergebnisse deuten, ist in Abb. 19 skizziert. Bedingt durch die große Zustandsdichte in der unteren Hälfte des Gaps werden nach der Erzeugung der Elektron-Loch-Paare die Löcher sehr effektiv in tiefe Haftstellen eingefangen. Daher wird der Ladungstransport überwiegend durch Elektronen bestimmt. Valenz- und Leitungszustände, die im kristallinen Halbleiter an den Bandrändern eine verschwindende Zustandsdichte haben, reichen im amorphen Halbleiter weit in die verbotene Zone hinein und überlappen sich in der Nähe der Mitte des Gaps. Dadurch entstehen geladene Zentren unterschiedlichen Vorzeichens: Valenz-Zustände, die im neutralen Zustand Elektronen enthalten, verlieren diese Elektronen, wenn sie über die Fermigrenze hinausragen; sie sind dann positiv geladen. Das gleiche gilt mit umgekehrten Ladungsvorzeichen für die Leitungsbandzustände, und es entsteht die in Fig. 19b skizzierte Ladungsverteilung. Diese tief im Gap liegenden geladenen Zustände wirken als Rekombinationszentren und haben wegen der Coulombwechselwirkung einen großen Einfangquerschnitt für die Träger der Gegenladung.

Die durch Dotierung oder hohe Depositionstemperatur erreichte Verschiebung der Fermienergie E_F bewirkt Umladungsvorgänge. Unterhalb E_F wird die Anzahl der Zustände mit Akzeptorcharakter vergrößert, oberhalb nehmen die Donatorzustände ab. Dadurch wächst in der Mitte der verbotenen Zone die negative Ladung. Die Elektronen für diese Ladung stammen aus den "Dotierungsniveaus" (Fig. 19c). Das Verschwinden der positiven Zentren in der Nähe der Fermikante hat eine Erhöhung der Lebensdauer der Elektronen zur Folge. So lange die Rekombination überwiegend über diese ge-

ladenen Zustände in der Nähe von E_F abläuft, sollte sie ein lineares Verhalten zeigen. Eine weitere Verschiebung des Ferminiveaus oder eine Erhöhung der Generationsrate läßt die Zahl der freien bzw. in flachen Haftstellen gebundenen Ladungsträger anwachsen. Wird die Zahl der Ladungen groß gegen die Zahl der geladenen Rekombinationzentren, so werden Übergänge zwischen den Ladungsverteilungen der in Haftstellen befindlichen Elektronen und Löchern möglich. In diesem Fall wird die Rekombination 2. Ordnung sein und der Photostrom daher mit der Wurzel der Bestrahlungsstärke anwachsen. Alternativ zu dieser Erklärung von Anderson et al. schlagen wir vor, daß die Löcher sehr schnell in den zunächst negativ geladenen Zuständen eingefangen werden. Die Rekombination erfolgt dann durch Übergänge von Elektronen aus den delokalisierten Zuständen oder auch aus den flachen Haftstellen. Diese Übergänge wurden in Fig. 19c durch Pfeile angedeutet. Das bedeutet, daß die Rekombination der Elektronen in diesem Falle über ungeladene Zustände mit erheblich kleinerem Wirkungsquerschnitt abläuft, sodaß die Rekombinationslebensdauer und damit die Responsezeit τ_R erhöht wird.

Die Umwandlung von Zustand A nach B, d.h. die durch Lichteinwirkung erreichte Verschiebung der Fermikante E_F vom Leitungsband weg, öffnet den Rekombinationspfad über positiv geladene Zustände in der Nähe des Ferminiveaus. Die hierbei beobachtete Abnahme der Responsezeit τ_R muß entweder mit einer Verringerung des Verhältnisses n_t/n_f oder der Rekombinationslebensdauer τ_o erklärt werden (Beziehung 16). Die schwache Änderung der Driftbeweglichkeit bei Bestrahlung zeigt an, daß sich das Verhältnis der freien zu den getrappten Trägern nur unwesentlich ändert. Licht bewirkt

also keine Veränderungen der Zustandsdichte in den Tail-Zuständen nahe E_c. Falls überhaupt Defektzustände durch das Licht erzeugt werden, müssen diese tiefer in der verbotenen Zone liegen und eine Veränderung der Lebensdauer τ_o bewirken.

Die Aktivierungsenergie der Driftbeweglichkeit kann zwei Ursachen haben. Sie kann von einer aktivierten mikroskopischen Beweglichkeit herrühren oder aber ihren Ursprung in einer Wechselwirkung mit flachen Haftstellen haben. Zur Analyse der vorliegenden Daten soll zunächst angenommen werden, daß die Elektronen mit einer aktivierten Beweglichkeit $\mu_D = \mu_o e^{-\frac{W}{kT}}$ am Transport teilnehmen. Sie wechselwirken mit flachen Haftstellen, die um eine Energie E_t unterhalb der Leitungszustände liegen. Die Rekombination soll mit Löchern tief in der verbotenen Zone stattfinden. Damit erhält man für die Temperaturabhängigkeiten der Responsezeit τ_R, der Photoleitung σ_{ph} und der Driftbeweglichkeit μ_D die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \tau_R &\alpha \exp\left(\frac{E_t}{2kT}\right) , \\ \sigma_{ph} &\alpha \exp\left(\frac{E_t/2+W}{kT}\right) , \\ \mu_D &\alpha \exp\left(\frac{E_t+W}{kT}\right) \end{aligned} \qquad (20)$$

Diesen Beziehungen liegt zugrunde, daß die Elektronen aus den Zuständen rekombinieren, in denen ihr Transport stattfindet. Da im Hochtemperaturbereich τ_R und σ_{ph} die gleiche Aktivierungsenergie von 0,08 eV besitzen und darüberhinaus die Driftbeweglichkeit mit etwa 0.16 eV aktiviert ist, folgt aus den Gleichungen (20):

W = O und E_t = 0,16 eV. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme von Le Comber und Spear [2], daß sich Elektronen in ausgedehnten Zuständen bei E_c mit einer nicht aktivierten Beweglichkeit bewegen und mit Tailzuständen wechselwirken, die etwa 0,16 eV unterhalb E_c bei der Energie E_A liegen (Abb. 19). Die schwache Temperaturempfindlichkeit von τ_R bei tiefen Temperaturen kann durch eine Verlagerung des Rekombinationspfades von den leitenden Zuständen zu den Haftstellenniveaus erklärt werden. Diese Rekombinationsübergänge sind in Fig. 19c eingetragen. Durch Lichteinwirkung wird die Temperatur, bei der dieser Rekombinationsweg wirksam wird, zu tiefen Temperatur hin verschoben. Das Verhältnis von freien zu eingefangenen Elektronen n_f/n_t ändert sich dabei nicht. Diese Vorstellung widerspricht der häufig gemachten Annahme einer Änderung des Transportmechanismus in diesem Temperaturbereich. Nach den vorgelegten Meßergebnissen sollten sich die Ladungsträger im gesamten Temperaturbereich nicht-aktiviert bewegen.

Alternativ zu dieser Deutung könnten die Messungen im Prinzip auch mit der Annahme einer im gesamten Temperaturbereich aktivierten Beweglichkeit verstanden werden. Diese Interpretation wird durch die Unterschiede der Aktivierungsenergien der Dunkelleitung und der Thermokraft nahegelegt. Die etwa 0,1 eV größere Aktivierungsenergie der Dunkelleitung [29] könnte in einer aktivierten mikroskopischen Beweglichkeit begründet sein. Diese Aktivierungsenergie entspricht annähernd dem Wert, der häufig auch für die Photoleitungs- und Driftbeweglichkeit gefunden wird.

In diesem Modell bewegen sich die Ladungsträger mit einer aktivierten Beweglichkeit. Sie werden während des Transports in immer tiefere Haftstellen eingefangen und somit unbeweglicher. Schließlich rekombinieren sie mit Löchern, die sich in tiefen Haftstellen in der Mitte des Gaps befinden. Dies würde zu Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Photoleitfähigkeit passen, aus denen hervorgeht, daß die Rekombinationszeit bestimmt wird durch Hoppingprozesse zwischen lokalisierten Zuständen [30]. Die Deutung der Temperaturabhängigkeit der Responsezeit τ_R erscheint in diesem Modell jedoch schwierig. Der Verlauf von τ_R könnte qualitativ als diffusionsbegrenzte Rekombination gedeutet werden. In diesem Fall sollte τ_R allmählich mit sinkender Temperatur größer werden. Gegen diese Vorstellung spricht jedoch das Auftreten von zwei Bereichen verschiedener Aktivierungsenergien.

Die Meßergebnisse erlauben keine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Modellen. Das einfache Multiple-Trapping Modell erklärt an sich die wesentlichen Züge der stationären und nichtstationären Photoleitung. Dem stehen jedoch Resultate von Thermokraftmessungen gegenüber. Die vorliegenden Daten zeigen an, daß sich der Transportmechanismus im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert. Knicke in der Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit entstehen offenbar durch Änderung des Rekombinationsmechanismus. Diese Ergebnisse weisen deutlich die Nützlichkeit gleichzeitiger Messung von stationärer und nichtstationärer Photoleitung aus.

5. Thermisch stimulierte Leitfähigkeit

Messungen der Driftbeweglichkeit und der Responsezeit liefern Informationen lediglich über flache Haftstellen. Zum Nachweis tiefer Störstellen sind Leitfähigkeitsglowkurven (thermisch stimulierte Leitfähigkeit) geeignet. Dabei wird der Photoleiter bei tiefer Temperatur angeregt und nach Abschalten der Belichtung die Änderung der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur gemessen. Mit zunehmender Temperatur findet eine Entleerung auch der tieferen Haftstellen statt. Während ihrer Lebensdauer in den leitenden Zuständen tragen die befreiten Träger zum Strom bei. Derartige Messungen wurden zur Störstellenanalyse bei zahlreichen Photoleitern erfolgreich eingesetzt [31]. Erstaunlicherweise findet man in der Literatur keine Berichte über TSC-Messungen an amorphem Silizium. Gerade in diesem Fall sind solche Messungen interessant, weil damit die Existenz von Extrema in der Dichte lokalisierter Zustände nachweisbar sind. Voraussetzung für das Auftreten strukturierter TSC-Kurven ist, daß die Haftstellen genügend "isoliert" sind. Ihre Entleerung darf nicht durch Hopping zwischen benachbarten Zuständen in der verbotenen Zone sondern muß durch thermische Anregung in die für den Transport relevanten Zustände erfolgen.

Die Messungen wurden an Proben unterschiedlicher Herstellungstemperatur durchgeführt. Die Schichtdicke betrug um 1 µm. Die Ströme wurden in einer Gapanordnung zwischen Al-Elektroden mit einem Abstand von 100 µm gemessen. Die Heizrate wurde bei allen Messungen gleichgroß gewählt und betrug 0,16 grd/s.

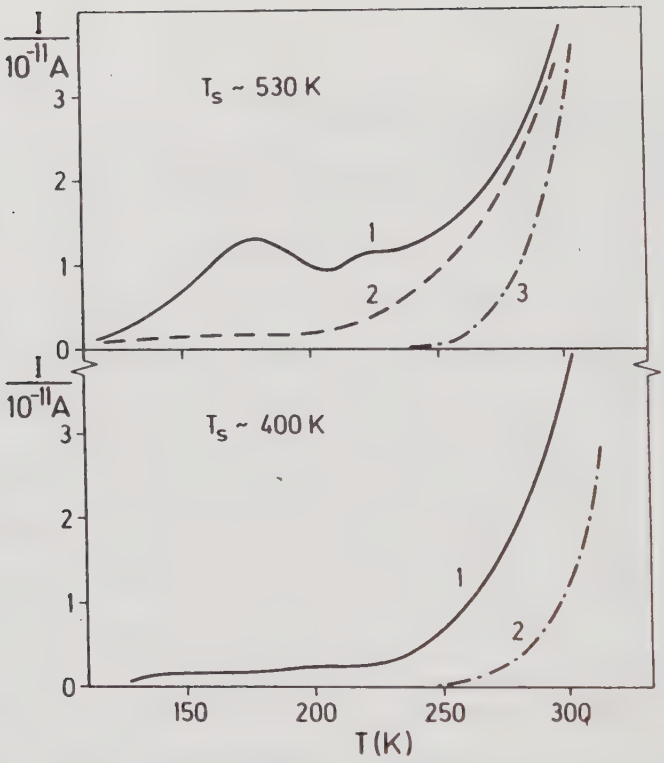

Abb. 20: Thermisch stimulierte Ströme (TSC)

a) 1 TSC im Zustand A
2 TSC im Zustand B ;
3 Dunkelstrom

b) 1 TSC einer Probe niedriger Herstellungstemperatur ("Zustand A")
2 Dunkelstrom

Kurve 1 in Abb. 20a zeigt eine TSC-Kurve, die für Proben typisch ist, die bei hoher Substrattemperatur hergestellt worden sind. Bei dieser Messung wurde eine vorher ausgetemperte Schicht 1,5 s lang mit einer Leistung von 7,5 $\frac{mW}{cm^2}$ bei 100 K belichtet.

Die Belichtungszeit war dabei so kurz, daß keine meßbaren irreversiblen Leitfähigkeitsänderungen auftreten konnten. Kennzeichen dieser "Hochtemperaturproben" ist ein deutlich ausgeprägtes Maximum im Temperaturbereich um 175 K.

Eine Theorie der TSC-Messung wurde lediglich für einfache Systeme mit diskreten Haftstellen entwickelt [32]. Es erweist sich als ausgesprochen problematisch, aus solchen Messungen die Zustandsdichteverteilungen zu extrahieren, da hierzu detaillierte Annahmen über den Transportmechanismus und die Rekombination erforderlich sind. Dagegen scheint die Festlegung der energetischen Lage der Terme anhand der Extremwerte der TSC-Kurven weit weniger kritisch zu sein. In vielen Fällen ergibt bereits die auf Randal und Wilkins [33] zurückgehende Näherungsformel zufriedenstellende Resultate:

$$E_c - E_t \approx 25\ kT_{max} \qquad (21)$$

Eine alternative Möglichkeit zur Auswertung folgt aus der Annahme, daß die Strommaxima dann auftreten, wenn das Quasiferminiveau gerade auf dem Haftstellenniveau liegt. Nimmt man an, daß der Transport bei einer Energie E_c stattfindet, so kann man die Leitfähigkeit am Maximum mit der Traptiefe korrelieren:

$$\sigma_{max} = \sigma_o \exp - \left(\frac{E_c - E_t}{kT_{max}} \right) \qquad (22)$$

Für σ_o kann dabei hier der Vorfaktor der Dunkelleitfähigkeit von $10^4 \Omega^{-1} cm^{-1}$ eingesetzt werden. Da dieser Beziehung die Annahme eines thermischen Gleichgewichts zwischen E_t und E_c zugrunde liegt, schließt diese Formel den Wiedereinfang der Träger in Haftstellen ein.

Eine Auswertung von Kurve 1 ergibt Werte für E_c-E_t von 0,36 eV für die Näherungsformel (21) und 0,46 eV für die Beziehung (22). Diese Werte schwanken etwas von Probe zu Probe. Beispielsweise zeigt Abb. 22 TSC-Kurven, bei denen das Maximum unter sonst gleichen Bedingungen mit erheblich höherer Leitfähigkeit schon bei T_{max} = 150 K auftritt.

Wir schließen aus diesen Messungen auf eine Struktur in der Dichte der lokalisierten Zustände, die etwa 0,4 eV unter den Transport-

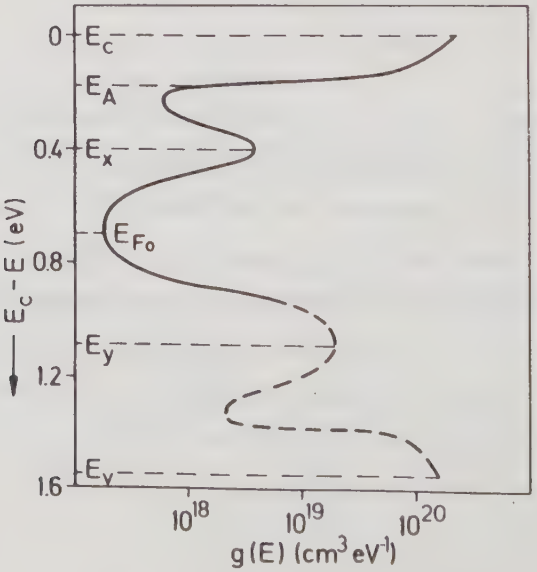

Abb. 21: Zustandsdichte im amorphen Silizium (Nach [22])

zuständen liegt. Es liegt nahe diese Haftstellen mit dem Maximum der Feldeffektzustandsdichte [22] bei E_x zu identifizieren (Abb. 21). Die Existenz dieses Maximums wurde bislang nur aus Feldeffektmessungen abgeleitet. Bestimmt man die Zustandsdichte aus Dotierungsexperimenten [34] oder einer Kapazitäts-Spannungs-Methode [35], so ergibt sich ein monotoner Aufstieg zur Bandkante hin. Die TSC-Messungen liefern einen davon unabhängigen Hinweis auf das Maximum in der Zustandsdichte bei E_x.

Diese Interpretation wird gestützt durch das Ergebnis, daß Proben mit geringerer Photoleitung keine Struktur in der TSC-Kurve aufweisen. Eine höhere Dichte lokalisierter Zustände in der verbotenen Zone kann ebenso wie eine kürzere Rekombinationslebensdauer dazu führen, daß das Quasiferminiveau nicht über die Zustände E_x weggeschoben werden kann, sodaß die Haftstellen nicht besetzt werden können. Dies zeigt in Abb. 20b das Beispiel einer Probe, die bei niedriger Substrattemperatur hergestellt war. Auch Proben, deren Photoleitfähigkeit durch Bestrahlung mit Licht erniedrigt wurden (A → B), verlieren die Struktur in der TSC-Kurve weitgehend. Eine solche Messung zeigt Kurve 2 in Abb. 20a, die nach einer Vorbelichtung von 15 Minuten bei 300 K aufgenommen wurde. Wesentlich ist, daß Kurve 1 und 2 an der gleichen Probe nach gleich intensiver Anregung bei 100 K gemessen wurden. Das Auftreten des TSC-Maximums kann auch durch die Anregungsdosis beeinflußt werden. In Abb. 22 sind TSC-Kurven dargestellt, die nach einer Anregung von jeweils 1 s mit Licht unterschiedlicher

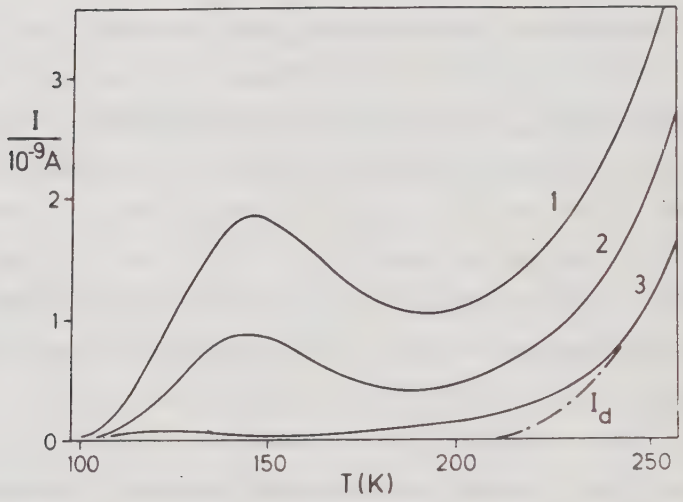

Abb. 22: Thermisch stimulierte Ströme einer Probe unter hoher Depositionstemperatur ($T_D \approx 550$ K)
Relative Anregungsdosis
1) 1 , 2) 10^{-2} , 3) 10^{-3}
Dunkelstrom I_D

Intensität gemessen wurden. Mit abnehmender Photonenzahl erniedrigt sich das Maximum und verschwindet bei den kleinsten Intensitäten völlig. Die einfachste Erklärung für dieses Verhalten ist, daß mit abnehmender Intensität die Haftstellen schließlich nicht mehr besetzt werden können.

Die vorliegenden TSC-Messungen weisen also auf die Existenz einer Haftstelle hin, die etwa 0,4 eV unterhalb der Transportzustände liegt. Ein Vergleich mit der Feldeffektzustandsdichte legt nahe, diese Haftstellen mit den Zuständen bei E_x zu identifizieren.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. W. Fuhs für seine tatkräftige Unterstützung, seine Ermunterungen beim Auftreten experimenteller Schwierigkeiten und für viele wichtige Hinweise, Ratschläge und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. J. Stuke danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für anregende Diskussionen.

Bei Herrn Dr. H. Meinhold bedanke ich mich für viele hilfreiche Hinweise und Vorschläge zur Bewältigung elektronischer Regelprobleme.

Herrn Feinmechanikermeister H. Fries danke ich für nützliche Vorschläge bei der Errichtung von Meß- und Präparationsapparaturen und für seine ständige Bereitschaft auch mit unkonventionellen und bisher wenig erprobten Fertigungsmethoden Verbesserungen dieser Anlagen zu erreichen.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literaturverzeichnis

[1] T.D. Moustakas, J. Electron. Materials, in Druck

[2] P.G. Le Comber and W.E. Spear, Phys.Rev.Letters 25, 509 (1970)

[3] W.E. Spear, R.J. Loveland, and A. Al-Sharbaty, J. Non-Cryst. Solids 15, 410 (1974)

[4] D.A. Anderson and W.E. Spear, Phil.Mag. 36, 695 (1977)

[5] C.R. Wronski and D.E. Carlson, in: Amorphous and Liquid Semiconductors, Ed. W.E. Spear, Edinburgh 1977 (p. 452)

[6] H. Mell, in: Amorphous and Liquid Semiconductors, Ed. J. Stuke and W. Brenig, 1974 (p. 203)

[7] A.R. Moore, Appl.Phys. Letters 31, 762 (1977)

[8] T.D. Moustakas and K. Weiser, Phys.Rev. B 12, 2448 (1975)

[9] T.D. Moustakas and W. Paul, Phys. Rev. B 16, 1564 (1977)

[10] R.C. Chittik, J.H. Alexander and H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc. 166, 77 (1969)

[11] M.H. Brodsky, M. Cardona, and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977)

[12] J.C. Knights, G. Lucovsky and R.J. Nemanich, Phil.Mag. B 37, 467 (1978)

[13] P.J. Zanzucchi, C.R. Wronski and D.E. Carlson, J. Appl. Phys. 48, 5227 (1977)

[14] M.H. Brodsky, M.A. Frisch, J.F. Ziegler, and W.A. Lanford, Appl. Phys. Letters 30, 561 (1977)

[15] M. Milleville, W. Fuhs, F.J. Demond, H. Mannsperger, G. Müller and S. Kalbitzer, Appl.Phys.Lett. 34, 173 (1979)

[16] G. Lucovsky, R.J. Nemanich and J.C. Knights, wird veröffentlicht in Phys.Rev. B

[17] W.E. Spear, J. Non-Cryst. Solids 1, 169 (1968)

[18] Zusammenfassende Arbeit:
G. Pfister and H. Scher, Adv. Phys. 27, 747 (1978)

[19] H. Scher, E.W. Montroll, Phys. Rev. B 12, 2455 (1975)

[20] W.E. Spear, Proc. Phys. Soc. (London) B 70, 1139 (1957)
W.E. Spear, Proc. Phys. Soc. (London) 76, 826 (1960)

[21] J.L. Hartke, Phys. Rev. 125, 1177 (1962)

[22] P.G. Le Comber, A. Madan and W.E. Spear, J. Non-Cryst. Solids 11, 219 (1972)

[23] D. Allan, P.G. Le Comber, and W.E. Spear, in: Amorphous and Liquid Semiconductors, Ed. W.E. Spear, Edinburgh 1977 (p. 323)

[24] J.M. Marshall, Amorphous and Liquid Semiconductors, Ed. W.E. Spear, Edinburgh 1977 (p. 541)

[25] J.M. Marshall, Phil. Mag. B 38, 335 (1978)

[26] M. Pollak, Phil. Mag. 36, 1157 (1977)

[27] B. Movaghar, B. Pohlmann, and W. Schirmacher, eingereicht bei Phil. Mag.

[28] D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl.Phys.Lett. 31, 292 (1977)

[29] W. Beyer, R. Fischer, and H. Overhof, Phil.Mag. in Druck

[30] H. Mell, B. Movaghar, and L. Schweitzer, phys.stat.sol. (b) 88, 531 (1978)

[31] siehe R.H. Bube: Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons, Inc. (1967)

[32] J.G. Simmons and G.W. Taylor, Phys.Rev. B 5, 1619 (1972)

[33] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Proc.Roy.Soc., 184 A, 347 (1945)

[34] W. Beyer, R. Fischer and H. Wagner, J.Electr. Materials 8, 127 (1979)

[35] M. Hirose, T. Suzuki, and G.H. Döhler, Appl.Phys.Lett. 34, 234 (1979)

Lebenslauf

Persönliches: Geboren am 16.9.1945 in Helmstedt als Sohn des Gunther Milleville und dessen Ehefrau Eva-Maria, geb. Haselau

Schulbildung: 1952-1956 Volksschule in Helmstedt
1956-1960 Junglandschule/Königshofen (Taunus)
1960-1965 Gutenbergschule/Wiesbaden
17.2.1965 Abitur

Wehrdienst: 1965-1967

Studium: 1967-1973 Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
10.10.1969 Vordiplom
27.07.1973 Diplom
Anschließend Dissertation an der Philipps-Universität Marburg